

UNIVERSIDAD DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS



TESIS DOCTORAL

**Catalizadores naturales de cracking a partir de bentonitas
españolas**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Enrique Rentería Aguirre

Madrid, 2015

CATALIZADORES NATURALES DE CRACKING
A PARTIR DE BENTONITAS ESPAÑOLAS

T₁
66.0
REN



UNIVERSIDAD COMPLUTENSE



5322341803

M E M O R I A

PRESENTADA PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN QUIMICA INDUSTRIAL
POR
ENRIQUE RENTERIA AGUIRRE

b 1658952x
i 33940009

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE - MADRID

Facultad de Ciencias Químicas

BIBLIOTECA

Nº Registro34059.....

M A D R I D

MARZO 1959

A MIS PADRES=

El presente trabajo ha sido realizado en la Sección de Catálisis del Instituto de Química-Física "Rocasolano" del C.S.I.C. bajo la dirección del Dr. Juan F. García de la Banda, a quien me complace en expresar mi agradecimiento.

Quiero también dar las gracias al Prof. Dr. A. Rius Miró, Director del mencionado Instituto, por las facilidades que me han sido dadas en él.

Igualmente deseo hacer constar mi agradecimiento a los Patronatos "Alfonso X el Sabio" y "Juan de la Cierva", a la Comisaría de Protección Escolar del Ministerio de Educación Nacional y a la Fundación "Juan March", por la ayuda económica recibida durante la realización de este trabajo.

I N D I C E

Página

I.- INTRODUCCION	1
I.1.- Generalidades	1
I.2.- Tipos de catalizadores	4
I.2.a.- Catalizadores naturales	5
I.2.b.- Catalizadores sintéticos	6
I.2.c.- Comparación de ambos tipos de catalizadores	8
I.3.- Planteamiento del problema	9
II.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL	13
II.1.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES.....	13
II.1.a.- Justificación de las condiciones de prepa- ración	14
II.1.b.- Descripción del aparato empleado en el tratamiento.....	19
II.1.c.- Obtención de los catalizadores	20
II.1.d.- Nomenclatura empleada para los cataliza- dores	23
II.2.- MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES .	24
II.2.a.- Métodos de medida de actividad de catali- zadores de cracking	24
II.2.b.- Descripción y montaje del aparato CAT"A" .	29
II.2.c.- Manejo del aparato	34
II.2.d.- Puesta a punto del aparato	37
II.2.e.- Ejemplo de una medida	44
II.3.- ANALISIS QUIMICO	48

	Página
II.4.- DENSIDAD DE RELLENO	49
II.5.- DENSIDADES APARENTE Y REAL	49
II.6.- SUPERFICIE ESPECIFICA	59
II.7.- DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE PORO	60
II.8.- ACIDEZ	66
III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES	71
IV.- DISCUSION DE RESULTADOS	93
IV.1.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DESDE UN PUNTO DE VISTA CUALITATIVO	93
IV.1.a.- Consideraciones sobre los catalizadores más activos encontrados	98
IV.2.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DESDE UN PUNTO DE VISTA SEMICUANTITATIVO	101
IV.2.a.- Mecanismos de cracking	101
IV.2.b.- Estructura de los catalizadores y su in- fluencia sobre los mecanismos del cracking	128
IV.2.c.- Deducción de una posible ecuación para la actividad	139
IV.2.d.- Elección de los catalizadores con los que se va a comprobar la ecuación	148
IV.2.e.- Cálculo de las variables que intervienen en la ecuación	155
IV.2.f.- Comparación de las actividades obtenidas por la ecuación con las experimentales....	165
IV.2.g.- Discusión de la ecuación	171
IV.3.- Consideraciones finales	182

	Página
V.- CONCLUSIONES	184
VI.- BIBLIOGRAFIA	187

INTRODUCCION

I.- INTRODUCCION.-

I.1.-Generalidades.-

La evolución de los procesos de cracking, desde el primitivo cracking térmico a los actuales métodos catalíticos, ha hecho que incluso el significado de la palabra cracking - no sea adecuado a la descripción de los complejos fenómenos que tienen lugar durante la conversión de diversas fracciones del petróleo en gasolina.

El significado exacto del término cracking es la descomposición de cuerpos de peso molecular elevado en productos de peso molecular inferior, sin cambio sustancial en la estructura de los fragmentos. De acuerdo con este significado, el cracking de una molécula de parafina de cadena larga debería originar, principalmente, parafinas de cadena más corta y olefinas, por rotura de enlaces carbono-carbono.

En sus comienzos, la producción de gasolina a partir de las fracciones pesadas del petróleo se efectuaba por un proceso de destilación térmica destructiva, al cual se llamaba adecuadamente cracking, ya que permitía a los productos escapar del sistema tan pronto como alcanzaban un peso molecular suficientemente bajo.

Los procesos modernos de cracking catalítico, dependen, en grado considerable, de otras reacciones, junto con las verdaderas de cracking, para producir gasolinas de alta calidad. En estos procesos tienen lugar reacciones de polime -

rización y alquilación, que son las inversas del cracking, junto con transposiciones (isomerizaciones), etc.

Considerado desde este punto de vista, el cracking térmico se basa en la ruptura de las moléculas sin que las - reacciones secundarias, que en sentido estricto no pueden llamarse de cracking, tengan importancia. Por el contrario, en el cracking catalítico juegan un papel importantísimo - reacciones distintas de las de simple ruptura de un enlace.

De hecho la superioridad del cracking catalítico sobre el térmico depende, en un tanto por ciento muy elevado, de estas reacciones. Es completamente errónea la idea, bastante extendida, de que los procesos catalíticos deben su rápido éxito y difusión a una mejora o aumento de las propiedades puramente de cracking del catalizador, esto es, a un mayor rendimiento en gasolina respecto del que es posible obtener por cracking térmico. La realidad es que el éxito se debe a la calidad superior de los productos del cracking - catalítico, hecha posible gracias a reacciones secundarias del tipo de la isomerización, transporte de hidrógeno, etc. que, como ya se dijo, no deberían incluirse en la denominación de cracking.

A pesar de que el término "cracking" no describe adecuada y exactamente el proceso, en especial, en el cracking catalítico, se halla muy difundido y su uso parece suficientemente apropiado si se aplica sólo a aquellos procesos en los cuales resulta una reducción sustancial del peso molecul

lar de una porción considerable de la fracción del petróleo sometida a tratamiento. En la práctica esto significa la - conversión de fracciones de petróleo que hierven por encima de 210°C , en gasolina, que hierve en el intervalo $0-210^{\circ}\text{C}$, es decir, en hidrocarburos C_4 a C_{12} ambos inclusive. Esta - definición práctica del cracking excluye procesos de producción de gasolina del tipo del "reforming", cuyo objetivo es la mejora de las propiedades de gasolinas de baja calidad.

La fracción del petróleo que normalmente se convierte en gasolina por cracking, el gas-oil, hierve entre 275 y - 600°C . o incluso a temperaturas superiores.

Durante la II Guerra Mundial creció enormemente la demanda de gasolina de elevado índice de octano y ello hizo que aumentase mucho el número de instalaciones de cracking catalítico, impulsó el desarrollo de nuevos métodos y motivó la conversión en gasolina del máximo posible del crudo que hierve por encima de 210°C , límite superior del intervalo de la gasolina; esto es, los hidrocarburos que hierven aproximadamente entre 200 y 700°C . Terminada la guerra, la demanda de gasolina de alta calidad no disminuyó por lo cual las perspectivas del cracking catalítico continúan siendo buenas si bien, la creciente demanda de keroseno para los motores de reacción ha revalorizado el producto por lo cual su interés aumenta continuamente y acabará por tener una influencia decisiva sobre las fracciones del petróleo utilizadas como materia prima para el cracking.

Desde el punto de vista técnico, el tipo antiguo de - unidades de lecho fijo se ha visto desplazado por modelos de lecho móvil y flúido, lo cual ha motivado el desarrollo de nuevos catalizadores capaces de trabajar en estas condi ciones.

El cracking catalítico constituye el desarrollo más - importante de la industria del petróleo en los últimos 20 años, por lo cual la bibliografía sobre casi todos sus aspectos es muy extensa. Existen muchos trabajos de puesta al día de aspectos parciales, entre los que merecen citarse - los de Haensel (1), Oblad, Milliken y Mills (2), Hansford (3), Ries (4), Shakland (5) y Greensfelder (6).

I.2.- Tipos de catalizadores.-

Con anterioridad a la introducción en 1936 del proceso Houdry, ya existía conocimiento de la actividad catalítica de las arcillas que habían sido sometidas a procesos de activación.

Gurwitsch (7) en 1912, durante sus estudios de adsorción de olefinas sobre arcillas activadas, encontró que tenía - lugar una polimerización de las olefinas. Herbst (8) en 1926 observó que la descomposición de hidrocarburos era catalizada por el kieselguhr a temperaturas moderadamente elevadas, y Kobayashi y Yamamota (9) obtuvieron resultados análogos empleando arcillas ácidas japonesas. En el período -

1923-1932 se introdujeron diversas patentes (10) relativas al uso de fluoridina, pómez y silicatos hidratados de aluminio como catalizadores de cracking.

Puede decirse que estos tipos son, básicamente, los catalizadores que se usan en la industria en la actualidad - aunque, desde que el proceso Houdry fué puesto en práctica, los catalizadores primitivos han sufrido notables modificaciones y mejoras. Vamos a dar a continuación una breve revisión de los catalizadores industriales, dividiéndolos en - dos grandes grupos, naturales y sintéticos.

I.2.a.- Catalizadores naturales.-

El primer catalizador industrial de cracking a base - de silicio fué una bentonita tratada con ácido a la cual se añadió el 1% de dióxido de manganeso para aumentar la velocidad de combustión de los residuos carbonosos depositados sobre el catalizador. Esencialmente el mismo tipo de cataliziador, sin añadirle dióxido de manganeso, es muy usado en la actualidad.

Las bentonitas más empleadas son aquéllas cuyo compo - nente principal es la montmorillonita, mineral de composi - ción correspondiente a la fórmula empírica $4\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Los yacimientos principales de la bentonita usada en la ma - nufactura del catalizador más empleado en la gran industria (Filtrol Corporation) se hallan en Arizona y Mississippi.

La bentonita de estos depósitos tiene cantidades apreciables de impurezas principalmente CaO , MgO y Fe_2O_3 , que reemplazan parte del Al_2O_3 en la estructura ideal de la montmorillonita. El catalizador se prepara tratando la bentonita con un ácido fuerte diluído hasta la eliminación de la mitad de la alúmina y de las impurezas asociadas. Por extrusión del producto resultante, lavado y parcialmente secado, se hacen pastillas que se activan por calcinación.

Aun cuando los catalizadores naturales no se emplean actualmente en el proceso Houdry de lecho fijo, se usan muy extensamente en el proceso fluidizado y bastante en el proceso TCC. También se emplea un catalizador de bauxita natural en el proceso de ciclación en lecho fijo desarrollado por la Phillips Petroleum Co.

I.2.b.- Catalizadores sintéticos.-

Un catalizador sintético de sílice-alúmina fué introducido comercialmente alrededor de 1940 para reemplazar al catalizador natural, menos satisfactorio para el proceso Houdry.

Con posterioridad se desarrollaron una serie de catalizadores sintéticos sílice-alúmina en los cuales se variaban no sólo la proporción de alúmina sino los tratamientos a que se sometía el catalizador.

Aunque se necesitan sólo muy pequeñas cantidades de alúmina (0,1%) para producir un catalizador sílice-alúmina

activo, se obtienen catalizadores más estables con mayores contenidos de alúmina. Los catalizadores comerciales contienen, generalmente, alrededor del 10% de alúmina.

La preparación de los catalizadores sintéticos sílice-alúmina es relativamente sencilla y comprende la coprecipitación o cogelación de los dos óxidos hidratados a partir de una mezcla de soluciones de silicato sódico y sulfato de aluminio. Dependiendo de la forma de mezclarse y del pH y concentración de la mezcla resultante, los óxidos hidratados combinados se formarán como un coprecipitado, que se separa de la mayor parte de la fase acuosa, o como un hidrogel, que comprende la totalidad del volumen de la solución.

La formación de un hidrosol que se transforma en poco tiempo en un hidrogel es la base de un avance importante, efectuado recientemente, en el arte de fabricar catalizadores en escala industrial. Efectuando la dispersión uniforme de gotas de hidrosol en un fluido inmiscible (aceite), se pueden obtener perlas de hidrogel, de tamaño controlable, evitándose toda la parte de filtrado, moldeo, etc., en la preparación del catalizador (11,12).

Modernamente se han empleado otros métodos de preparación de catalizadores sintéticos (13,14,15) y se han estudiado catalizadores $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, $\text{SiO}_2\text{-ZrO}_2$, $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ entre otros, si bien, salvo el $\text{SiO}_2\text{-MgO}$, no han pasado de la etapa de planta piloto.

I.2.c.- Comparación de ambos tipos de catalizadores.-

Los catalizadores sintéticos son notablemente más caros que los naturales, pero en cambio tienen mejores propiedades mecánicas y mayor resistencia frente a desactivaciones producidas por el trabajo a temperatura elevada o por la presencia de compuestos de azufre en el gas-oil a craquear.

Este mayor tiempo de vida permite un funcionamiento más prolongado en las unidades de lecho fijo, lo cual unido a una mejora en la calidad de la gasolina, hace que estos catalizadores, a pesar de su precio elevado, sean atractivos desde un punto de vista comercial. Los catalizadores sintéticos desplazan sin discusión a los naturales en el tratamiento de fracciones de gasolina con un contenido elevado de azufre y cuando la demanda de gasolina de calidad elevada permita compensar la diferencia de precio de los catalizadores (16).

Puede parecer sorprendente que la mayor parte del trabajo sobre cracking catalítico se haya hecho usando catalizadores del tipo sílice-alúmina, a pesar de que habrá pocos procesos que hayan sido estudiados tan exhaustivamente como el cracking desde el punto de vista de la elección del catalizador.

Sin embargo debemos hacer resaltar que el número de limitaciones que existen para el funcionamiento con éxito de

una unidad de cracking, es tan grande, que un número elevado de catalizadores que en principio eran prometedores hubieron de ser abandonados en diversas etapas de su investigación.

Los requerimientos que ha de cumplir un catalizador pueden esquematizarse como sigue:

a) Poseer una actividad de cracking razonable, produciendo una gasolina de buena calidad.

b) Producir un depósito pequeño de carbón en las condiciones de cracking

c) Ser fácilmente regenerable produciendo una relación anhídrido carbónico a óxido de carbono baja.

d) Ser estable al choque térmico continuado (calefacciones y enfriamientos sucesivos durante regeneración y trabajo) y frente al vapor de agua a temperatura elevada.

e) Ser resistente al envenenamiento por productos que contienen nitrógeno y azufre.

f) Poseer propiedades mecánicas apropiadas.

g) Ser barato.

A la vista de estas condiciones tan severas no es raro que sólo unos pocos tipos de catalizadores de cracking hayan podido tener éxito industrial.

I.3.- Planteamiento del problema.-

A pesar de que el cracking catalítico de los hidrocar-

buros del petróleo tuvo una importancia industrial muy -
grande a partir de la introducción del proceso Houdry en
1936, hasta diez años después no se hizo ningún progreso
importante en el conocimiento básico de su físico-química,
en gran parte debido a que las presentes teorías sobre el
cracking catalítico tienen como base conocimientos adquiri
dos con posterioridad.

En 1933 Gayer (17) hizo una observación muy importante
al descubrir que un catalizador de polimerización de gel
de sílice soportado por alúmina poseía propiedades ácidas.
Casi al mismo tiempo Whitmore (18) propuso su teoría, hoy
famosa, del ión carbonio en las reacciones orgánicas cata-
lizadas por ácidos, incluyendo las reacciones de polimeri-
zación y transposición de hidrocarburos. Finalmente en -
1940 Frost (19) publicó una revisión excelente de las reac-
ciones de hidrocarburos sobre silicatos de aluminio acti-
vos, llamando la atención sobre las analogías de estas -
reacciones con las catalizadas por catalizadores ácidos co
mo el cloruro de aluminio y los ácidos sulfúrico y fosfóri
co. Sin embargo hasta unos seis años después no empezó a
surgir un esquema unificado de la química de los cataliza-
dores de cracking.

En la sección IV.2.a discutiremos las ideas actuales
sobre el mecanismo del cracking catalítico. Sin embargo -
aquí podemos adelantar que, como casi la mayoría de los pro-
cesos catalizados, el conocimiento es, pese al número -

abrumador de trabajos, muy incompleto y quedan un gran número de cuestiones de importancia capital por aclarar.

Por este motivo se estimó como dirección de trabajo interesante para la Sección de Catálisis del Instituto de Química-Física Rocasolano, la aportación de datos para el esclarecimiento de la física-química del cracking catalítico.

Evidentemente este es un plan de trabajo ambicioso y a largo plazo que había de tener su iniciación lógica en el estudio de la preparación de catalizadores, puesta a punto de técnicas que permitieran medir su actividad catalítica y un cierto número de propiedades físicas que se considerasen importantes (densidad real y aparente, volumen de poros, - distribución de tamaños de poro, acidez, etc.) que junto con otras técnicas ya empleadas en la Sección (superficies específicas, etc.) nos permitieran poner a punto los medios y obtener la experiencia necesaria para atacar el problema que nos habíamos propuesto.

Parecía lógico comenzar con la preparación de catalizadores naturales. Con objeto de sacar el máximo partido del tema y por creerlo de una gran importancia técnica en sí mismo, elegimos tres tipos de bentonitas españolas como base de los catalizadores. Esto nos permitiría tratar de encontrar unas condiciones de activación para las bentonitas españolas que las transformasen en buenos catalizadores de cracking.

Por ello el problema se planteó esquemáticamente como sigue:

a) Tratar de encontrar métodos de activación de bentonitas españolas de Ancla, Gador y sub-bentonita de Gador - que suministrasen catalizadores de cracking de actividad elevada.

Esta actividad se mediría por el método CAT"A".

b) Puesta a punto de una serie de técnicas para la de terminación de propiedades físicas de catalizadores de - cracking y estudio con estas técnicas de las propiedades de parte de los catalizadores, elegidos adecuadamente con arreglo a su actividad.

c) Estudio cualitativo de las relaciones posibles entre estas propiedades físicas y la actividad de los catali zadores.

Conviene resaltar que estimamos que, dado su carácter industrial, la parte fundamental de esta Memoria la consti tuye la preparación de buenos catalizadores, si bien ésta es su parte menos importante considerando el plan de con - junto futuro.

Es evidente que este trabajo incluso "a priori", sin conocer su resultado, habrá de ser continuado con un trabajo similar con catalizadores sintéticos $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ (que ya está en marcha) de cuyo estudio conjunto esperamos se ori ginen, podemos decir que ya se apuntan, nuestras nuevas di recciones de trabajo sobre este tema.

METODOLOGIA EXPERIMENTAL

II.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL

De acuerdo con el planteamiento del problema, tal como fué expuesto en la Sección I.3, hemos de dividir la metodología experimental en dos partes claramente diferentes:

La primera, de carácter técnico (preparación de los catalizadores, medida de su actividad, etc.), obedece exclusivamente al propósito de conseguir un catalizador natural de cracking, industrialmente aceptable, obtenido a partir de materias primas españolas.

La segunda, de carácter más básico, se ocupa de la determinación de la composición química y de la medida de algunas propiedades físico-químicas de los catalizadores (ácidez, superficie específica, distribución de tamaño de poro, etc.) para tratar la posible dependencia entre la actividad y dichas propiedades.

La segunda parte se ha hecho extensiva solamente a cierto número de catalizadores, treinta y uno, elegidos previamente (véase Discusión de Resultados, Sección IV.2.d), que poseen valores de actividad extremos o muy representativos.

II.1.- PREPARACION DE LOS CATALIZADORES

Como materia prima hemos empleado tres arcillas distintas: bentonita natural suministrada por ANCLA S.A. y bentonita y sub-bentonita naturales de MINAS DE GADOR S.A.

Las tres son de tipo comercial, utilizándose en forma -

natural o como materia prima para la producción de bentonitas activadas comerciales.

Las bentonitas que hemos usado, en cantidad de 25 Kg. - cada una, presentan un aspecto físico claramente uniforme con pequeñas inclusiones de mica y areniscas. En la siguiente tabla damos los datos correspondientes a su composición química en sílice, alúmina y alcalino-térreos:

Componentes	Benton. Ancla	Benton. Gador	S.benton.Gador
% SiO ₂	65,9 ₅	63,8 ₃	62,3 ₂
% Al ₂ O ₃	21,9 ₂	16,8 ₁	20,4 ₇
% Fe ₂ O ₃	2,3 ₁	3,8 ₅	1,8 ₃
% CaO	3,2 ₀	1,5 ₄	0,9 ₃
% MgO	2,7 ₁	3,5 ₁	1,6 ₆

Estos datos han sido obtenidos por análisis químico de las muestras originales, calcinadas a 550° C durante 4 horas.

II.1.a.- Justificación de las condiciones de preparación.

De los datos de la bibliografía es difícil seleccionar un método determinado para el tratamiento ácido de las bentonitas, puesto que, dado el gran número de variables que influyen en la calidad del catalizador obtenido, existe una gran diversidad de tratamientos en los que cada autor elige las variables que juzga más convenientes de acuerdo con las propiedades de la bentonita original y la influencia que los distintos factores tienen sobre el proceso.

Los factores que tienen influencia sobre el proceso son, principalmente, los siguientes:

Grado de pulverización de la bentonita original: Influye en el grado de penetración del tratamiento de los granos de bentonita. En la bibliografía (24,34) se indica que se han usado grados de pulverización desde 200 mallas, para las bentonitas no desmenuzables por agitación en agua, hasta 4 mallas para las fácilmente desmenuzables. En este estudio hemos elegido un grado de pulverización de 200 mallas, ya que proporciona una purificación física previa de la bentonita natural, tanto durante el tamizado, como durante el tratamiento.

Acido empleado en el tratamiento: El tipo de ácido y su concentración depende de la facilidad con que la bentonita puede ser tratada. En general, se usan los ácidos sulfúrico y clorhídrico, pero, para las bentonitas fácilmente tratables, puede utilizarse incluso los ácidos acético y oxálico (21-38). Nostros hemos utilizado el ácido clorhídrico porque, a pesar de ser algo más caro industrialmente que el sulfúrico, presenta la ventaja de que el cloruro de aluminio formado, no eliminable de la bentonita en su totalidad por lavado, es un catalizador muy activo en procesos de isomerización de hidrocarburos, cosa que no ocurre con el sulfato de aluminio. Por otra parte, no es una gran desventaja su más alto precio respecto al sulfúrico puesto que el ácido se recupera en gran parte.

Tiempo de tratamiento: Influye en el grado de transformación de la bentonita por la duración del contacto con el ácido.

Los tiempos de tratamiento citados en la bibliografía (20-29) varían, en general, de 2 a 8 horas empleando ácidos fuertes y de 2 a 20 horas para ácidos débiles. Hemos tomado como tiempos de tratamiento 2, 5 y 8 horas que cubren el intervalo de tiempos correspondiente a un ácido fuerte como el clorhídrico.

Temperatura de tratamiento: Influye en el grado de transformación de la bentonita por la intensidad del tratamiento, en forma parecida a la del tiempo de tratamiento.

Varía según los autores (20-30) desde 40° C hasta la temperatura de ebullición de la suspensión bentonita-ácido; según otros autores conviene variar la temperatura durante tratamiento y aún la concentración y el ácido usado (20-23), 26,36,37). Nosotros hemos escogido tres temperaturas: 40, - 70 y 100° C.

Concentración del ácido: Influye en el grado de transformación de la bentonita por la intensidad del tratamiento.

Se usan generalmente (20-36) concentraciones que varían del 2 al 20% en peso y en casos extremos ácidos fuertes concentrados durante períodos de tiempo cortos. Nosotros hemos elegido las concentraciones 5, 12,5 y 20% en peso de ácido clorhídrico.

Relación bentonita-solución ácida: Casi todos los - -

autores están de acuerdo en usar la relación 1 a 20 para el intervalo de concentraciones que hemos escogido (21-26,33), por lo cual ha sido la que nosotros hemos empleado.

Agitación: Para conseguir homogeneidad en el tratamiento de toda la masa del producto, la suspensión bentonita-solución ácida se agita durante el tratamiento hasta conseguir una dispersión homogénea.

Eliminación del ácido de la bentonita tratada: Puesto que posteriormente al tratamiento ácido es necesaria una calefacción a alta temperatura para la activación del catalizador, se impone una eliminación total del ácido adsorbido sobre el producto para impedir la destrucción de la red a la elevada temperatura a que se produce dicha activación. Se suelen emplear dos métodos de eliminación del ácido (20,21,24,25,29-33), neutralización con amoníaco y posterior lavado del cloruro amónico, o lavado directo con agua del producto tratado. Debido a que el tratamiento con amoníaco origina catalizadores con poca cohesión, hemos elegido el segundo método efectuando una serie de lavados sucesivos por decantación hasta reacción neutra frente al rojo de metilo ($\text{pH} \approx 5$).

Manufactura de las pastillas de catalizador: En las operaciones que conducen a la formación de las pastillas es necesario controlar el tamaño de éstas y la humedad de la pasta. Después de numerosos ensayos hemos encontrado que la humedad de la pasta más apta para la extrusión es aproxima -

damente 200%. Como forma de las pastillas se ha escogido la cilíndrica con dimensiones aproximadas de 4 mm. de diámetro y unos 4 mm. de longitud, que es el tamaño más usado en los catalizadores comerciales.

Secado de las pastillas: Debido a que el secado en estufa produce el cuarteamiento de las pastillas en la mayoría de los catalizadores, se ha elegido el secado al ambiente.

Temperatura de sinterización: Suele variar desde 550°C (100°C por encima de la temperatura empleada en el proceso de cracking) hasta 800°C en que empieza a descomponerse la red de montmorillonita (20,23,28,36,37); por ello hemos elegido como temperatura de trabajo para los ensayos previos - 550, 650 y 750°C. Como posteriormente se observará se seleccionó finalmente 550°C.

En resumen, los valores de las variables que hemos usado en el proceso de obtención del catalizador son:

Grado de pulverización de la bentonita original: 200 -
mallas.

Acido empleado en el tratamiento: Clorhídrico.

Tiempo de tratamientos: 2, 5 y 8 horas

Concentración del ácido: 5, 12,5 y 20% en peso.

Temperaturas de tratamiento: 40, 70 y 100°C.

Relación bentonita-ácido: 1 a 20.

Agitación: Hasta dispersión total de la bentonita en el ácido.

Lavado: Por decantación, con agua, hasta reacción neutra frente a rojo de metilo.

Humedad de la pasta antes de la extrusión: 200%.

Forma y dimensiones de las pastillas: Cilíndrica, 4 mm. de diámetro y 4 mm. de longitud, aproximadamente.

Secado de las pastillas: Al ambiente.

Temperatura de sinterización: 550, 650 y 750° C.

II.1.b.- Descripción del aparato empleado en el tratamiento.

El aparato, muy sencillo, consta de:

a) Un termostato de chapa de acero de 2 mm. de espesor de 60 cm. de largo por 30 cm. de ancho y 30 cm. de profundidad, con camisa exterior de madera que permite una cámara aislante, rellena de borra de amianto, de 4 cm. de espesor. Va provisto de dos agitadores eléctricos de 125V-30W, dos eltrón de calefacción de 750 W cada uno, con regulador eléctrico de 125V-1500W, una resistencia eléctrica, no regulada, de 1500 W para calentamiento rápido y tres soportes fijos para la sujección de los matraces de reacción. Se usa como líquido termostático aceite A-10 de la CAMPSA. Con este termostato se consigue una regulación de $\pm 0,5^{\circ}$ C.

b) Tres matraces de reacción, de fondo redondo de tres litros de capacidad, que se introduce hasta el cuello en el aceite del termostato, provisto, cada uno, de refrigerante de reflujo, cierre de mercurio para el agitador y tubo de sifonado que llega hasta 3 mm. del fondo del matraz.

Este sistema permite cargar y descargar totalmente la suspensión de bentonita en ácido sin necesidad de desmontar - parte alguna del aparato.

c) Sistema de agitación formado por tres agitadores de vidrio, que llegan hasta el fondo de los matraces para evitar la formación de posos de bentonita, movidos por un solo motor de 125 V-30 W que actúa directamente sobre uno de los agitadores; el movimiento se transmite a los otros dos agitadores por poleas con lo cual se consigue que la agitación sea igual en los tres matraces. Con este sistema se alcanza una velocidad de unas 200 r.p.m. que con el tipo de agitadores usados permiten una dispersión completa de la bentonita en el seno de la solución ácida.

II.1.c.- Obtención de los catalizadores.-

Vamos a hacer una breve descripción de las distintas etapas que comprende la fabricación de los catalizadores.

Molienda de la bentonita: Las muestras de bentonita, en cantidad de 25 Kg. cada una, presentan un tamaño medio de 1 a 2 cm. de diámetro. La primera reducción de tamaño se - llevó a cabo en un triturador de rodillos hasta unos 7 mm. En la segunda etapa se redujo el tamaño hasta 1 mm. en un molino manual de rodillos. La reducción final se llevó a cabo en un molino de bolas hasta que los 25 Kg. de muestra de cada bentonita pasaron por el tamiz de 200 malás.

Tratamiento de la bentonita: Una vez regulado el baño

termostático a la temperatura a que se desee hacer el tratamiento (40, 70, 100° C.), se dividieron 400 g. de bentonita natural en tres porciones, cada una de las cuales se puso en suspensión en un litro de ácido de la concentración deseada (5, 12,5, 20%). Para introducir esta suspensión en los matraces del baño termostático (II.1.b) se añade inicialmente un litro de la solución ácida, se ponen en marcha los agitadores, luego se añade la suspensión de bentonita en ácido, y finalmente solución ácida hasta completar los 2,7 litros correspondientes a una relación bentonita-solución ácida de 1/20. Como la temperatura del baño desciende algunos grados por la adición del líquido frío en los matraces, es conveniente conectar de nuevo la resistencia de 1500 W de calentamiento de 1500 W hasta que el regulador empiece a cortar.

Transcurrido el período de tratamiento se conecta el tubo de descarga a la trompa de agua a través de un matraz Erlenmeyer de tres litros de capacidad. La agitación se mantiene hasta que ha sido extraída del matraz toda la suspensión con el fin de que los posos formados no obstruyan el tubo de descarga.

Lavado: Se dejó reposar la suspensión, sifonando después el ácido hasta agotamiento (ácido recuperado). Se añadió agua, se agitó hasta suspensión completa del sólido y se trasvasó la totalidad del producto a cuatro botellas de 5 litros de capacidad cada una, donde se lavó por decantación

hasta reacción neutra frente a rojo de metilo. El lavado - suele durar de tres a cuatro días, por lo que se hizo en - serie utilizando veinte botellas.

Filtrado: Una vez lavado y sedimentado el producto, - se sifonó el líquido que sobrenadaba, filtrando el produc- to en un Büchner de 21 cm. de diámetro con ayuda de vacío. En algunos catalizadores el filtrado fué muy lento por las especiales características de la torta formada sobre el pa- pel de filtro, que hizo necesario limpiar su superficie con una rasqueta cada cierto tiempo. Generalmente en el filtra- do se invierten dos o tres días por cada catalizador por lo cual se usó el sistema de serie con seis Büchner. El filtra- do se prolonga hasta que ha escurrido todo el líquido.

Extrusión: Se pasó la pasta a una cápsula de 30 cm. de diámetro y se amasó para homogeneizarla. Se extendió en una capa de un cm. de espesor y se dejó secar al ambiente, ama- sándola y extendiéndola cada cuatro horas, hasta que se con- siguió una humedad aproximada del 200%. La pérdida de agua suele durar uno o dos días por lo cual se hizo con una se- rie de tres cápsulas.

La pasta, así preparada, se introdujo en una hilera de vidrio de 200 cm³. de capacidad con orificio de salida de 6 mm. de diámetro y los hilos formados por extrusión se de- positaron sobre bandejas de vidrio. Estos hilos parcialmen- te secos se cortaron en pastillas de 5 mm. de longitud que se secaron al ambiente durante tres o cuatro días. Para el

secado al ambiente se utilizó una serie de 5 bandejas de 30 x 30 cm²

Sinterización: Una vez secas las pastillas se sinterizaron en un horno a la temperatura de 550° C durante cuatro horas, salvo 7 catalizadores de bentonita de Ancla (véase Tabla I) que se sinterizaron a 650 y 750° C. Al sacarlas - del horno se dejaron enfriar en un desecador y el catalizador obtenido, en cantidad de 280 a 320 cm³, se envasó en frascos etiquetados de 400 cm³, de capacidad.

Por este procedimiento se han obtenido 42 catalizadores de bentonita de Ancla, 28 de bentonita de Gador y 28 de sub-bentonita de Gador.

II.1.d.- Nomenclatura empleada para los catalizadores.-

Para distinguir los catalizadores entre sí se ha empleado una nomenclatura que incluye la clase de bentonita original y los factores variables que influyen en su tratamiento, por el siguiente orden: duración del tratamiento, temperatura del mismo, concentración del ácido y temperatura de sinterización.

Por ejemplo, la designación B.A.2.70.5.550, representa un catalizador de bentonita de Ancla con dos horas de tratamiento a 70° C en ácido de 5% en peso y sinterizado a 550° C. El tratamiento con ácido de concentración 12,5% se ha representado, para mayor sencillez, solamente por 12; así B.G.5. 100.12.650 es un catalizador de bentonita de Gador con cinco

horas de tratamiento a 100° C, con ácido del 12,5% y sinterizado a 650° C.

Los catalizadores de bentonita natural (sin tratamiento), se representan utilizando la misma nomenclatura, Así - por ejemplo: S.B.G.O.O.O.550 corresponden a un catalizador de sub-bentonita de Gador sin tratar, en pastillas sinterizadas a 550° C.

Esta nomenclatura ha sido usada para etiquetar el material de las operaciones efectuadas en serie durante la preparación de los catalizadores y es también la que emplearemos a lo largo de esta Memoria.

II.2.-MEDIDA DE LA ACTIVIDAD DE LOS CATALIZADORES

A continuación vamos a exponer los métodos más usados en la medida de la actividad de catalizadores de cracking - de petróleo.

II.2.a.- Métodos de medida de actividad de catalizadores de cracking.-

Se han propuesto numerosos ensayos físicos para la medida de la actividad catalítica, pero, excepto para ensayos de control en la manufactura de catalizadores, ninguno de - estos sustituye aceptablemente a los ensayos directos de - cracking. En general, dichos ensayos físicos reflejan solamente la extensión de la superficie activa, bien por la medi

da de la adsorción selectiva de un hidrocarburo aromático a partir de una mezcla binaria normalizada de componentes aromáticos y parafínicos (39), o bien por la medida del calor de humidificación con el alcohol metílico (40). Estos métodos pueden tener utilidad en la evaluación de la pérdida de actividad debida a efectos de temperatura o tratamiento con vapor de agua y como método rápido, aproximado, de control en la manufactura de catalizadores de composición fija.

Los métodos de medida de actividad catalítica más satisfactorios son los que se basan en el cracking de una carga normalizada en reactores de lecho estático en pequeña escala. Se ha ensayado también aparatos de medida en lecho fluido en escala de laboratorio, pero generalmente presentan mayores dificultades operatorias que los de lecho fijo. Los catalizadores pulverulentos se miden, generalmente, en forma de pastillas, o en forma de polvo en lecho estático.

Alexander y Shimp (41) han descrito un método para evaluar catalizadores granulares de cracking, llamado CAT"A", cuyo uso se halla muy extendido. El reactor está construido en vidrio Pyrex y se halla dividido en dos secciones: La superior está llena con trozos de cuarzo, actuando como vaporizador y precalentador, y la inferior constituye el reactor propiamente dicho con una capacidad de 200 a 220 cm³ de catalizador. Ambas secciones están provistas de pares termoeléctricos que permiten medir la temperatura del precalentador y reactor durante el cracking. El control de la temperatura

tura del horno ha de ser tal que la diferencia de temperatura entre la parte superior e inferior del lecho de catalizador no sea superior a 6° C en las condiciones de trabajo. La carga a craquizar (Standard light East Texas gas-oil) se introduce en el vaporizador tomándola de una bureta termostática a través de un tubo capilar. La velocidad de introducción se regula con la ayuda de presión de nitrógeno ejercida sobre el gas-oil de la bureta. Al final del período de cracking (10 minutos) se eliminan los gases residuales formados durante el proceso por medio de un lavado con una cantidad determinada de nitrógeno, que se recogen, junto con los gases formados en la reacción, en un frasco de gases. El rendimiento en gas se corrige teniendo en cuenta la cantidad de nitrógeno añadida. Las condiciones normalizadas para el ensayo son:

Temperatura del precalentador: 443-454° C.

Temperatura de la cámara de catálisis: 423-429° C.

Carga a craquizar. Standard A.S.T.M. light East Texas - gas-oil.

Velocidad de carga: $5,0 \pm 0,3$ cm³/minuto (medido a 15°C.)

Presión. atmosférica.

Duración del proceso: 10 minutos

Temperatura del condensador y colector: 15-16° C.

La determinación del carbón depositado durante el cracking sobre el catalizador se hace por combustión con aire, después de haber sustituido el matraz colector (donde se re

cogen los productos líquidos del cracking) por otro análogo vacío. Se sube la temperatura del precalentador y reactor a 510-524° C antes de introducir el aire de combustión. Como los gases de combustión contienen una cantidad apreciable - de CO, se pasan a través de un tubo de reacción con óxido de cobre a 482-538° C para transformar el CO en CO₂. La regeneración suele durar de dos a cuatro horas, según el contenido en carbón y el tipo de catalizador.

Los productos líquidos del cracking se destilan directamente en una columna de cinco a diez platos a una velocidad de 1/2 cm³ por minuto y se toma como punto final 210° C. El volumen obtenido por 100 cm³ de gas-oil es el rendimiento en gasolina.

Los datos obtenidos por este método son:

% en volumen de gasolina (hasta 210° C.)

% en volumen de gasolina de aviación (hasta 150° C)

% en peso de gas

Densidad del gas

% en peso de carbón.

Birkhimer, Macuga y Leum (42), Shankland y Schmitkons (43) y Conn y Connolly (44) entre otros, han propuesto varios métodos de medida directa de la actividad de los catalizadores de cracking. Son similares al método CAT"A", excepto en los detalles de las condiciones de ensayo y en los datos obtenidos. En estos métodos se incluyen, entre los resultados, además de los rendimientos en carbón y gas, el -

porcentaje de carga no craquizada (que hierve por encima de 210° C), la conversión (100%-% de la carga no craquizada) y una cantidad llamada "D + L" (% del destilado hasta 210° C más las pérdidas en la destilación). La actividad total del catalizador se expresa por la conversión, mientras que la selectividad del catalizador depende del valor del porcentaje en volumen de "D + L" y particularmente de la relación entre "D + L" y los valores de conversión.

El método de Shankland y Schmitkons (43) incluye el factor adicional de "actividad relativa", que es el peso de un catalizador de referencia normalizado, que da el mismo grado de craquización que una cantidad fija de catalizador problema. La determinación de la actividad relativa tiene un cierto número de ventajas, siendo la más importante que permite variaciones en las características de la carga a craquizar y en las condiciones del método.

McReynolds (45) ha desarrollado un método para la medida de actividad en lechos fluidizados, en el cual un gas-oil normalizado se evapora y se pasa a través de un lecho de catalizador fluidizado (400 g. de catalizador en polvo) a 490° C y a una velocidad de 925 cm³ por hora de líquido durante media hora. El producto se condensa, se estabiliza y se fracciona hasta una temperatura de 210° C. La actividad del catalizador se expresa en términos de la conversión total y del porcentaje "D + L".

Siguiendo las normas más extendidas en la industria del

petróleo hemos seleccionado para la medida de la actividad el método CAT"A". Seguidamente ampliaremos las indicaciones que sobre este método acabamos de dar.

II.2.b.- Descripción y montaje del aparato CAT"A".-

En el montaje del aparato hemos seguido las líneas generales del esquema presentado en el trabajo de Alexander y Shimp (41). Nos hemos atendido estrictamente a dicho trabajo en las partes normalizadas; en cuanto a las restantes han sido modificadas atendiendo a su mayor facilidad de manejo y a nuestra disponibilidad de material.

En el esquema de la Fig. 1 están representadas las diversas partes del aparato.

Se compone esencialmente de:

Estabilizadores de presión (A, fig. 1 y fig. 2): Cons-
tan de tres burbujeadores de mercurio, de 13 mm de diámetro y 20 cm. de longitud, con entrada capilar de gas y tapones de lana de vidrio para evitar proyecciones de mercurio al exterior. La parte inferior de cada burbujeador está conectada por llave y tubo de goma a un depósito que permite variar el nivel del mercurio con toda comodidad. Los tubos de conducción de gas tienen un dispositivo de seis llaves que permite enviar nitrógeno o aire a la presión deseada a la parte superior o inferior del tubo de reacción, a la bureta de carga y al balón de nitrógeno de lavado. Las dos entradas a los estabilizadores van unidas respectivamente a una bala

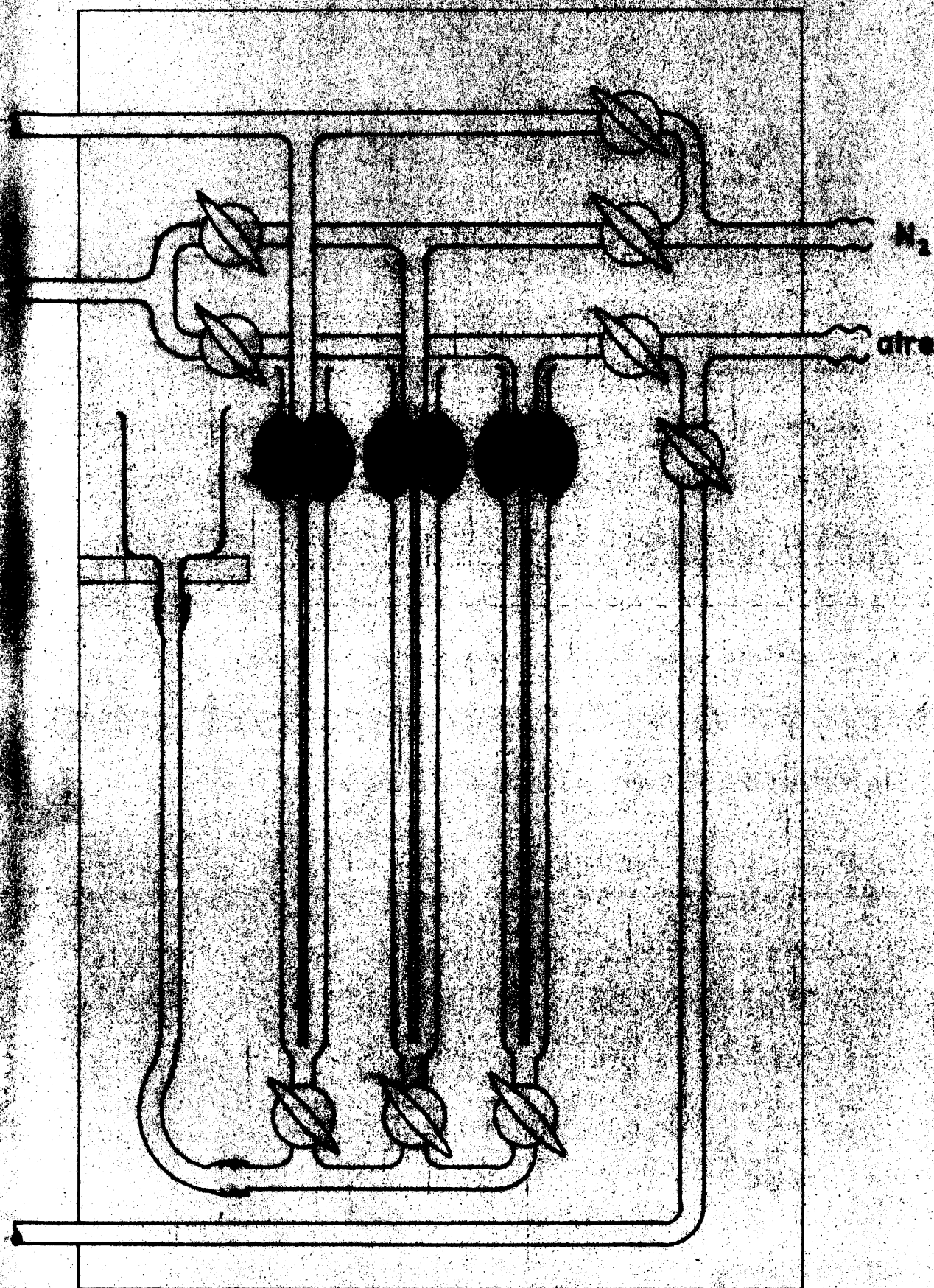


Fig. 2

de nitrógeno a presión y a un compresor de aire de trompa de agua invertida.

Bureta de carga (B, fig. 1): Es una bureta de 50 cm³ de capacidad con camisa de agua. Está provista de un cono-tapón en la parte superior para la carga y un tubo de purga con llave en la parte inferior para el enrase. Va conectada por la parte superior a la conducción de nitrógeno a presión que procede de los estabilizadores y mediante un tubo capilar, que sale de la parte inferior, al tubo de reacción.

Balón de nitrógeno de lavado (C, fig. 1): Es un matraz de un litro de capacidad provisto de dos válvulas: una que impide el paso del gas hacia la parte inferior y otra que impide el paso del agua de empuje hacia la parte superior. En la parte inferior lleva dos tubos con llave para la entrada y salida del agua de empuje. Por la parte superior está en comunicación, por medio de una llave de tres vías, con los estabilizadores (para la admisión de nitrógeno) y con el tubo de reacción (expulsión de nitrógeno). La capacidad del balón entre válvulas, obtenida por calibración, es de 1101 cm³.

Botella colectora de gases de cracking (D, fig. 1): Es una botella de cinco litros de capacidad con tubulatura lateral. En su parte superior tiene un tubo de entrada con llave para la admisión del gas y otro tubo de salida con llave y cñ no que conecta mediante tubo capilar con el matraz de medida de densidad del gas. En la tubulatura lateral lleva un desa-

güe con llave de tres vías y tubo de enrase a la presión atmosférica.

Barboteadores para la purificación del aire de combustión (E, fig. 1): Entre el balón de nitrógeno de lavado y la parte superior del tubo de reacción se han intercalado tres barboteadores para la eliminación del anhídrido carbónico del aire empleado en la combustión del carbón. El central está lleno de sosa concentrada, el de la derecha lleva lana de vidrio para retener las gotas de sosa que pueda arrastrar el aire y el de la izquierda, colocado en sentido contrario, a los otros dos, tiene como misión evitar el paso de la sosa a los estabilizadores de presión y el balón de nitrógeno de lavado.

Tubo de reacción (F, fig. 1 y fig. 3): Construido en vidrio Pyrex de 25 mm de diámetro interior, se compone de dos partes: la superior de 32,4 cm de longitud va llena de trozo de cuarzo, actúa de vaporizador del gas-oil y precalentador y va conectada a los tubos de admisión de nitrógeno, gas-oil y aire; la inferior, o cámara de cracking, de 51,5 cm. de longitud, contiene el catalizador, y va conectada al refrigerante de condensación de productos de cracking. Ambas llevan un tubo interior de 3 mm. de diámetro para el alojamiento de los pares termoeléctricos.

Horno de cracking (C, Fig. 1 y Fig. 3): Es un horno tu-

5-
N₂ O₂



Fig. 3

bular cuyo núcleo consta de dos partes roscadas entre sí: - la superior es un tubo de acero de 32 mm. de diámetro interior, 38 mm de externo y 34 cm. de longitud; la parte inferior es un tubo de aluminio de 32 mm. de diámetro interno, 76 mm. de externo y 62 cm. de longitud; al tubo de aluminio se le ha practicado una perforación longitudinal de 4 mm. de diámetro y 36 cm. de longitud para alojamiento del par termoeléctrico.

Sobre este núcleo van arrolladas cuatro resistencias - de Kanthal de 0,51 mm. de diámetro: una, de 40 ohmios de resistencia, sobre el núcleo de acero, la segunda, de 35 ohmios, sobre el núcleo de aluminio y dos de 45 ohmios sobre las mitades superior e inferior del núcleo de aluminio, todas ellas con conexión al exterior. Las dos primeras actúan en la calefacción de régimen del aparato y van conectadas a la red a través de un autotransformador para regular la temperatura (Fig. 5), y las dos últimas, conectadas directamente a la red, sirven para la elevación rápida de la temperatura o para compensar descensos de temperatura locales.

Todo ello va en el interior de una caja de uralita con aislamiento de amianto.

Colector de productos líquidos (K, fig. 1): Está constituido por un refrigerante de West de 40 cm. de longitud - para la condensación de los productos del cracking, cuya - parte inferior lleva una salida de gases que comunican con

la botella colectora, y por un recipiente cilíndrico de 75 cm³. de capacidad y 30 mm. de diámetro, introducido en un vaso refrigerador en el que se recogen los productos líquidos del cracking.

Tubo y horno de conversión (Fig. 4): La conversión óxido de carbono a anhídrido carbónico en los gases de combustión del carbón, se lleva a cabo en un tubo H de 25 mm. de diámetro y 35 cm. de longitud, relleno de catalizador de óxido de cobre disperso en lana de vidrio. Para alcanzar la temperatura de conversión, el tubo va introducido en un horno tubular I con núcleo de tubo de acero de 32 mm. de diámetro interno, 38 mm. de externo y 38 cm. de longitud y resistencia Kanthal de 0,51 mm., 35 ohmios, regulada con reostato (Fig. 5); el núcleo va dentro de una caja de uralita rellena de aislante de amianto.

Tren de absorción del carbónico (J, fig. 1): Consta de cinco tubos en U de absorción, dos rellenos de cloruro cálcico para la desecación del gas y tres con sal sodada y cloruro cálcico para la absorción cuantitativa del carbónico en sustitución de la ascarita utilizada en el trabajo original. En la parte final lleva un barboteador con solución saturada de hidróxido de cal que actúa de testigo de la absorción.

Aparato de destilación de productos líquidos de cracking (fig. 6): Se usa una columna de destilación de 15 mm.

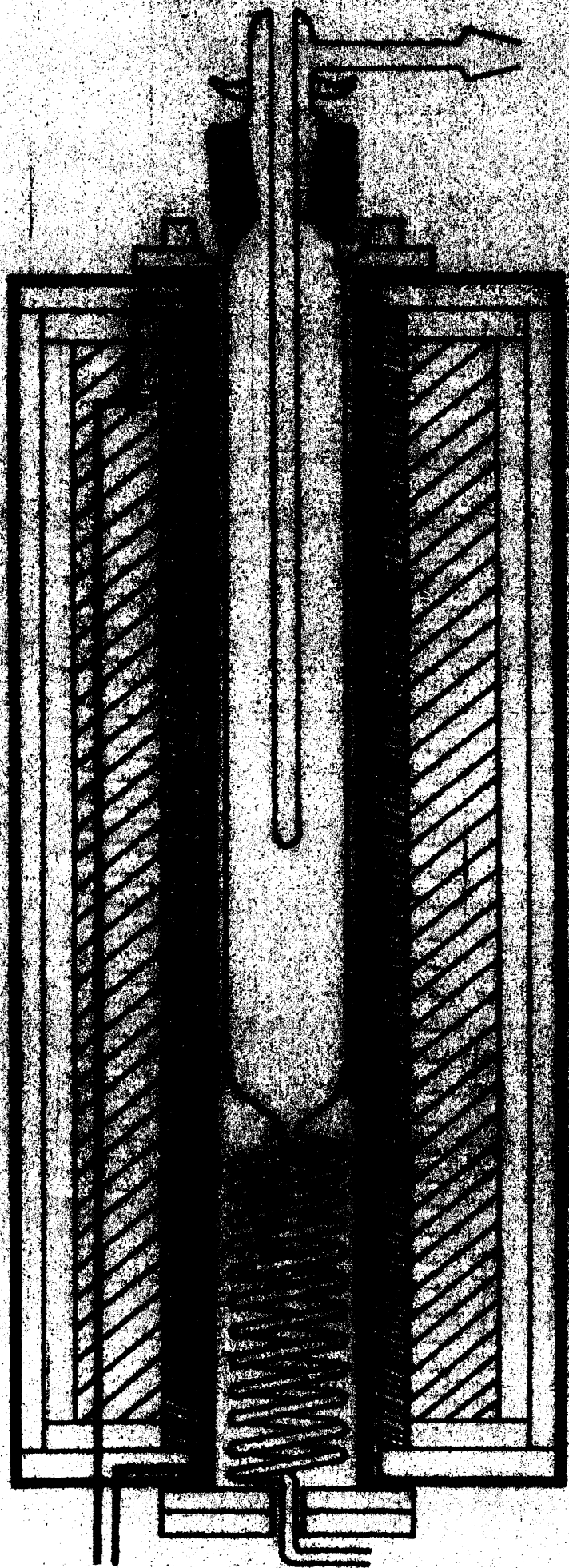


Fig. 6



Fig. 5



Fig. 6

de diámetro interno y 35,5 cm. de altura, rellena de hélices de acero inoxidable de 3/32", revestida con lana de vidrio. El matraz de destilación, el mismo que se ha utilizado para la recolección de los productos líquidos del cracking, está introducido en una camisa de amianto provista de resistencia de calefacción de 18 ohmios, regulada con un auto-transformador (Fig. 5). El colector del destilado es una bureta de 30 cm³. de capacidad con camisa de agua y condensador Dewar con nieve carbónica y acetona para la condensación de los líquidos de bajo punto de ebullición.

II.2.c.- Manejo del aparato.-

Cuando el horno ha alcanzado la temperatura aproximada de cracking se introduce en su interior el tubo de reacción en cuya parte inferior se han colocado 200 cm³. del catalizador cuya actividad se requiere medir y se deja pasar aire para secarlo. Mientras se estabiliza la temperatura, 443- - 454° C (\approx 1,5 amperios en el circuito de calefacción) en el precalentador y 423-429° C (\approx 3,0 amperios) en la cámara de reacción, se llena de gas-oil la bureta de carga, de nitrógeno el balón de lavado (conectándolo a la toma de nitrógeno de los estabilizadores y abriendo la llave de desagüe) y de agua la botella colectora de gases.

Una vez estabilizada la temperatura y después de haber reemplazado el aire por nitrógeno en el interior del apar-

to, se pasa el gas-oil al tubo de reacción, regulando el nivel de mercurio en el estabilizador de modo que la presión de nitrógeno en la bureta de carga dé lugar a un gasto de gas-oil de $5,0 \pm 0,3$ cm³/minuto. El gas-oil craquiza en la cámara de reacción y los productos, junto con el gas-oil no craquizado, se condensan y se recogen en el recolector; los gases van a parar a la botella colectora donde se recogen por desplazamiento de agua. Durante el proceso se vigila la estabilidad de la temperatura en el horno, tubo de reacción y en el baño del colector de productos líquidos. La temperatura del precalentador tiende a bajar debido al calor consumido en la vaporización del gas-oil por lo que es necesario aumentar la intensidad de la corriente de régimen de $\approx 1,5$ a $\approx 2,7$ amperios; la temperatura del baño del colector se mantiene constante por la adición de trozos de hielo.

Se corta el paso de gas-oil una vez consumidos 50 cm³, 10 minutos, y , por empuje con agua, se pasa el nitrógeno del balón a través del tubo de reacción y se recoge en la botella colectora de gases. Se cierra ésta, una vez enrasado el nivel de agua con el tubo de presión atmosférica, y se pesa el agua desplazada por el gas y el nitrógeno.

Después de sustituir el colector de productos líquidos por otro vacío, se sube la temperatura del horno a 510- - 524° C, conectando las resistencias directamente unidas a la red.

Se hace vacío en el matraz de densidades, se pesa en vacío y se conecta a la botella de gases. Se vuelve a enrasar el nivel de agua con el tubo de presión atmosférica, se cierra el matraz y se vuelve a pesar con el gas. Se hace una tercera pesada del matraz con aire a la presión atmosférica.

Estabilizados los hornos a la temperatura de combustión del carbón, se pasa a través del aparato durante 2-4 horas una corriente de aire, cuyo gasto se regula a unos - $50 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ con los estabilizadores, y el carbónico formado se absorbe en la cal sodada. El tren de absorción se pesa antes y después de la absorción.

Finalmente se conecta el colector de productos líquidos a la columna de destilación, en cuyo condensador se ha colocado una mezcla frigorífica de nieve carbónica y acetona, y se calienta gradualmente de modo que suba la corriente de 1 amperio (comienzo de la calefacción) a 2,3 amperios (régimen normal de calefacción durante la destilación) en un intervalo de 40-50 minutos para evitar que la columna se inunde. Una vez comenzada la destilación se regula la calefacción de modo que se consiga una velocidad de $\approx 1/2 \text{ cm}^3/\text{minuto}$ en el producto destilado. Se anota la temperatura de destilación cada cm^3 destilado, dando como punto final de la destilación 210° C .

II.2.d.- Puesta a punto del aparato.

Antes de comenzar las medidas se hicieron una serie de ensayos y comprobaciones. Los principales fueron: Preparación del gas-oil, calibración del circuito de medida de temperatura y contraste del aparato.

Preparación del gas-oil: Dadas las dificultades para conseguir gas-oil "Light East Texas" normalizado (Standard light East Texas gas-oil) para las medidas de actividad con el método CAT"A", nos decidimos a tratar de encontrar un tipo de gas-oil, fácilmente asequible en España, que pudiese sustituir al "light East Texas" normalizado.

Para ello partimos de tres muestras de 10 litros de gas-oil REPESA, suministrados con un intervalo de tres meses. Los datos medios, reducidos a la presión normal, de destilación de este gas-oil según las normas A.S.T.M., que coinciden para las tres muestras, están representados en la Fig.7 (curva de puntos) y son los siguientes:

cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura
0	218	70	269	140	308
10	230	80	275	150	314
20	240	90	280	160	322
30	247	100	285	170	333
40	253	110	290	180	346
50	259	120	296	190	364
60	263	130	301	197	379

Este mismo gas-oil destilado directamente en la columna

de destilación de productos líquidos del cracking del CAT"A" dió un 10% de gasolina por debajo de 210° C, valor que en - mascararía totalmente las medidas de actividad. Por ello se separó un 20% de cabezas en el mismo destilador A.S.T.M. a una velocidad de 2 cm³/minuto. Así se consigue rebajar el porcentaje de gasolina en la columna del CAT"A" al 5%. El - gas-oil, así preparado, con características de destilación A.S.T.M., representadas en la fig. 7 (curva en trazo grueso) y en la tabla adjunta, fué el que se usó en las medidas de actividad.

cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura
0	223	70	264	140	297
10	235	80	267	150	306
20	243	90	271	160	317
30	248	100	275	170	331
40	253	110	279	180	348
50	256	120	284	190	367
60	260	130	290	197	385

Al final de las medidas de actividad se recibió una - muestra de gas-oil "Light East Texas" normalizado, suminis- trada gratuitamente por Houdry Process Corporation, cuya - curva de destilación A.S.T.M., representada en la Fig. 7 - (curva de trazo fino) corresponde a los siguientes datos:

cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura	cm ³	Temperatura
0	227	70	262	140	293
10	238	80	265	150	302
20	246	90	268	160	316
30	249	100	272	170	331
40	252	110	276	180	349
50	256	120	281	190	368
60	259	130	286	197	387

Como comparación hemos medido el porcentaje de gasolina producida por destilación directa, cracking térmico (actividad sin catalizador) y cracking catalítico con dos catalizadores para ambas clases de gas-oil. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Catalizador	Gas-oil REPESA preparado	Gas-oil normalizado "light East Texas"
Destilación directa	5,0	3,4
Cracking térmico	9,0	5,4
S.B.G.2.70.12.550	48,4	45,2
B.A.2.100.12.550	40,6	37,6

Si a la actividad obtenida restamos la debida al crac-

king térmico, obtenemos la actividad debida exclusivamente al catalizador:

Catalizador	Gas-oil REPESA preparado	Gas-oil normalizado "light East Texas"
S.B.G.2.70.12.550	39,4	39,8
B.A.2.100.12.550	31,6	32,2

La concordancia de estos valores de actividad real nos permite proponer el gas-oil REPESA, preparado como anteriormente hemos especificado, para la medida de actividad catalítica con la ventaja de ser fácilmente asequibles a los laboratorios españoles.

Calibración del circuito de medida de temperatura: Para la determinación de temperatura con pares termoeléctricos, ha de medirse la fuerza electro-motriz generada por el par, con un potenciómetro, utilizando el sistema de compensación.

Nosotros hemos empleado como instrumento de medida un milivoltímetro UNIPIVOT de la casa CAMBRIDGE INSTRUMENT Co. que puede conectarse, a través de un conmutador adecuado (Fig. 7), con los distintos pares.

Por efectuar la medida con milivoltímetro hubo que calibrarle frente a un potenciómetro de la casa TINSLEY & Co. LTD. en el intervalo de temperatura que íbamos a usar durante las medidas. La medida de los valores obtenidos viene

dada en las siguientes tablas:

Par del precalentador			Par de la cámara de catálisis		
Escala-- térmica-- del M.V.	Potenc. mV.	Temper. °C	Escala- térmica del M.V.	Potenc. mV	Temper. °C
90	16,33	398,3	74	16,33	398,3
91	16,66	406,3	75	16,85	410,8
92	17,08	416,1	76	17,33	422,0
93	17,50	426,0	77	17,79	433,0
94	17,85	434,2	78	18,30	445,0
95	18,30	445,0	79	18,80	456,8
96	18,63	452,0	80	19,22	466,5
97	18,98	461,0	81	19,70	477,8
98	19,40	470,8	82	20,19	489,2
99	19,88	482,0	83	20,72	501,8
100	20,23	490,3	84	21,24	514,0
101	20,56	498,0	85	21,84	528,0
102	21,03	509,0	86	22,11	534,4
103	21,32	516,0			
104	21,66	523,8			
105	22,15	543,7			

Par del horno de cracking			Par del horno de conversión		
Escala- térmica del M.V.	Potenc. mV.	Temper. °C	Escala- térmica del M.V.	Potenc. mV.	Temper. °C
84	16,62	405,2	86	18,32	445,5
85	17,15	417,8	87	18,71	454,6
86	17,55	427,2	88	19,23	466,8
87	17,90	435,5	89	19,62	476,0
88	18,41	447,5	90	20,05	486,0
89	18,79	456,5	91	20,46	495,6
93	20,47	495,7	92	20,82	503,5
94	20,86	505,0	93	21,08	509,3
95	21,32	516,0	94	21,33	516,2
96	21,62	522,8	95	21,76	526,2
97	22,08	533,8	96	22,15	535,2

La representación gráfica de estos resultados nos ha permitido deducir los valores, expresados en unidades de la escala térmica del milivoltímetro, de los intervalos de temperatura usados en el cracking y regeneración del catalizador. Dichos valores vienen dados en la siguiente tabla:

Par termoeléctrico	Intervalo °C	Intervalo. Escala térmica del M.V.
Par del Precalentador	443-454	94,8-96,2
	510-524	102,1-104,2
Par de la cámara de catálisis	423-429	76,1-76,7
	510-524	83,7-84,7
Par del horno de cracking	420-460	85,5-89,4
	490-530	92,5-96,7
Par del horno de conversión	482-538	89,6-96,3

Estos intervalos han sido marcados en colores en la escala del milivoltímetro, de modo que para comprobar si las temperaturas en las diversas partes del aparato son - correctas, basta con girar el conmutador de contacto y ver que cada par termoeléctrico lleva la guja a su intervalo correspondiente en la escala.

Contraste general del aparato: Para el contraste del

aparato hemos medido la actividad, con "light East Texas gas-oil", de un catalizador sílice-óxido de cromo de la Socony Vacuum Oil Co., previamente medido en un aparato CAT"A" en los laboratorios de esta compañía en los Estados Unidos. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

Concepto	Resultados propios	Resultados de la Socony
% gasolina	30,2	30,8
% carbón	1,6	1,5
% gas	4,7	4,5
Densidad del gas	1,6 ₀	1,5 ₇

El mismo ensayo con el gas-oil preparado por nosotros (restando a los resultados el 9% en gasolina, debido al cracking en vacío con nuestro gas-oil y el 5,4% a los resultados dados por la Socony, debido al mismo efecto, según se indicó en esta misma sección: Preparación del gas-oil), da los siguientes resultados:

Concepto	Resultados propios	Resultados de la Socony
% gasolina	24,8	25,4
% carbón	1,6	1,5
% gas	4,0	4,5
Densidad del gas	1,4 ₅	1,5 ₇

Hemos considerado que la concordancia de estos valores es suficiente comprobación.

II.2.e.-Ejemplo de una medida.-

Siguiendo la técnica descrita en la sección II.2.c, vamos a exponer los cálculos y resultados para la actividad - de 200 cm³ de un catalizador B.A.540.5.650, en las condiciones exteriores de 707 mm. de presión y 23° C de temperatura.

Porcentaje de gas: El agua desplazada de la botella colectora de gas pesó 2068 g.

Fácilmente puede deducirse la fórmula que da directamente el porcentaje de gas:

$$\% \text{ gas} = \frac{2.D_{gr}}{D_{go}} \cdot \left(\frac{P_a}{D_a} - V_n \right)$$

donde:

Dgo = Densidad del gas-oil = 0,828 g/cm³

Dgr = Densidad real del gas = 0,00133 g/cm³ (como lo deduciremos en el apartado siguiente)

Pa = Peso del agua desplazada = 2068 g.

Da = Densidad del agua a 23° C = 0,9976 g/cm³

Vn = Volumen del matraz de nitrógeno de lavado = -
1101 cm³

$$\% \text{ gas} = \frac{2.0,00133}{0,828} \cdot \left(\frac{2068}{0,9976} - 1101 \right) = 3,12$$

Densidad del gas: Los pesos del matraz de densidades son:

Peso con gas y nitrógeno $P_{gn} = 66,355_0$

Peso en vacío $P_v = 66,053_5$

Peso con aire $P_o = 66,333_5$

La densidad media del gas y del nitrógeno relativa al aire sería:

$$D_{gn} = \frac{P_{gn} - P_v}{P_o - P_v}$$

Aclarado ésto fácilmente se deduce la densidad del gas relativa al aire:

$$D_g = \frac{D_{gn} \cdot V - D_n \cdot V_n}{V_g} = \frac{\frac{P_{gn} - P_v}{P_o - P_v} \cdot \frac{P_a}{D_a} - D_n \cdot V_n}{\frac{P_a}{D_a} - V_n}$$

donde $P_{gn}, P_v, P_o, P_a, D_a$ y V_n se ha especificado anteriormente y D_n es la densidad del nitrógeno relativa al aire. Teniendo en cuenta que el producto $D_n \cdot V_n = 1065,4$ es constante se obtiene:

$$D_g = \frac{\frac{P_{gn} - P_v}{P_o - P_v} \cdot \frac{P_a}{D_a} - 1065,4}{\frac{P_a}{D_a} - V_n}$$

Y dando valores para este caso:

$$D_g = \frac{\frac{66,3550 - 66,0535}{66,3335 - 66,0535} \cdot \frac{2068}{0,9976} - 1065,4}{\frac{2068}{0,9976} - 1101} = 1,20$$

La densidad absoluta del gas vendrá dada por:

$$D_{gr} = D_g \cdot D_o \cdot \frac{P}{760} \cdot \frac{273}{T} = 0,4644 \cdot D_g \cdot P/T \text{ en g/cm}^3$$

donde:

D_g = Densidad del gas relativa al aire

D_o = Densidad del aire a 0° C y 760 mm. = 0,00133 g/cm³

P y T presión y temperatura ambientes.

Aplicando valores a nuestro caso tendremos:

$$D_{gr} = 0,4644 \cdot 1,20 \cdot 707/296 = 0,00133 \text{ g/cm}^3$$

Porcentaje de carbón: Los pesos de los tubos de cal - sodada fueron:

Peso antes de la absorción $P_1 = 159,21_5 \text{ g.}$

Peso después de la absorción $P_2 = 162,45_0 \text{ g.}$

Fácilmente se deduce el porcentaje de carbón:

$$\% \text{ carbón} = \frac{2 \cdot (P_2 - P_1) \frac{M_C}{M_{CO_2}}}{D_{go}}$$

donde P_1, P_2 y D_{go} se han especificado anteriormente y M_C y M_{CO_2} son respectivamente los pesos atómicos y molecular del carbono y anhídrido carbónico, 12 y 44. Dado que M_C y M_{CO_2} y D_{go} son constantes se obtiene finalmente:

$$\% \text{ carbón} = 0,659 (P_2 - P_1)$$

y dando valores a nuestro caso particular:

$$\% \text{ carbón} = 0,659 \cdot (162,450 - 159,215) = 2,13$$

Porcentaje de gasolina: Los datos obtenidos de la curva de destilación de los productos líquidos del cracking son los dados en la siguiente tabla:

Temperatura °C	Volumen destilado cm ³
63	4,0
75	5,0
85	6,0
112	7,0
133	8,0
150	9,0
168	10,0
182	11,0
190	12,0
196	13,0
202	14,0
206	15,0
210	16,0

El porcentaje de gasolina, dado que se expresa en volumen y que hemos partido de 50 cm³ de gas-oil, será doble del volumen de gasolina destilada hasta 210°C. En nuestro ejemplo:

$$\% \text{ gasolina} = 2.16,0 = 32,0$$

Los valores de la actividad para los 98 catalizadores ensayados, obtenidos como acabamos de especificar, se expresan en las Tablas I, II y III (Sección III: Resultados Experimentales).

II.3.- ANALISIS QUIMICO

Se ha analizado la composición química de los catalizadores determinando el contenido en sílice y alúmina como - componentes estructurales relacionados con su actividad y en óxido de hierro por el papel que, al parecer, desempeña en el envenenamiento.

Método de análisis: Se ha utilizado un método especial mente adaptado a nuestras necesidades, que ha sido puesto a punto a partir de los procedimientos descritos en la bibliografía general sobre análisis de arcillas (46, 47, 48), que no estimamos necesario detallar.

Los resultados obtenidos para todos los catalizadores están consignados en las Tablas IV, y VI (Sección III: - Resultados Experimentales).

II.4.- DENSIDAD DE RELLENO

Para relacionar la actividad catalítica, referida a un cierto volumen de catalizador, con las propiedades físico-químicas, referidas a la unidad de peso del catalizador, ha sido necesario medir su densidad de relleno.

Medida de la densidad de relleno: Se hace por pesada - directa de 200 cm³ de catalizador, volumen que se utiliza en las medidas de actividad catalítica.

El volumen se mide en una probeta de diámetro interior aproximadamente igual al del tubo de reacción, para que las relaciones diámetro del tubo/diámetro de las pastillas sean en ambos casos muy parecidas. Se añade el catalizador en pequeñas porciones, golpeando suavemente de modo que quede lo más empaquetado posible, hasta completar los 200 cm³. Se - vierte en una cápsula, se seca en estufa a 120^o C durante - dos horas y se pesa.

Las densidades de relleno, así obtenidas, para todos - los catalizadores vienen expresadas en las Tablas VII, VIII y IX (Sección III: Resultados Experimentales).

II.5.- DENSIDADES APARENTE Y REAL

Para el cálculo de la distribución de tamaño de poro, como veremos en la Discusión de Resultados (Sección IV.2.E.), es necesario conocer el volumen total de poros del catalizaa

dor. Para ello se utiliza frecuentemente un método de medida directa (49) que consiste en determinar el aumento de peso del catalizador en polvo humedeciéndolo con agua hasta un punto final, marcado por la variación de las propiedades adherentes de la masa a las paredes de la vasija.

Debido a que este punto final no es nítido para catalizadores sílice-alúmina naturales, hemos preferido medir las densidades real y aparente de las pastillas (50) y calcular a partir de ellas el volumen total de poros por la fórmula:

$$\text{Volumen de poros} = \frac{1}{\text{Dens. aparente}} - \frac{1}{\text{Dens. real}}$$

Medida de la densidad aparente:

Se ha empleado el método picnométrico utilizando una técnica y aparato adaptados especialmente a la medida de la densidad aparente de sólidos muy porosos.

El picnómetro (Fig. 8) consta de un bulbo a, con una junta esmerilada que facilita la carga del catalizador, y que termina en un tubo capilar con un enrasedo, b. En la parte inferior lleva una llave de vacío C, por la que se da paso al líquido picnométrico, y en la parte superior el conjunto llave-cono que permite su unión al correspondiente aparato de vacío.

En cuanto a la elección del líquido picnométrico apropiado para el caso de sólidos porosos, nos hemos inclinado por el mercurio que posee las siguientes ventajas:

a) No moja el catalizador y tiene una tensión superficial suficientemente alta (480 dinas/cm frente a vacío) para impedir su penetración en los poros. Según Washburn (51) el valor mínimo del diámetro a que tiene acceso un líquido viene dado por la fórmula:

$$D = - 4. \gamma . \cos \theta / P$$

en que

D = Diámetro del poro en cm

γ = Tensión superficial del -
mercurio = 480 dinas/cm

θ = Angulo de contacto mercu-
rio-catalizador = 140°

P = Presión = 1 atm. (presión
atmosférica frente a va-
cío) = 980.000 dinas/cm²

En nuestro caso para D se obtie-
ne un valor de 160.000 Å, supe-
rior al tamaño micelar medio de
la bentonita (50.000 Å) (52) y
por consiguiente a los inters-
ticios entre los granos del sólido.

b) Baja tensión de vapor, -
que facilita consiguientemente -
el trabajo de vacío.

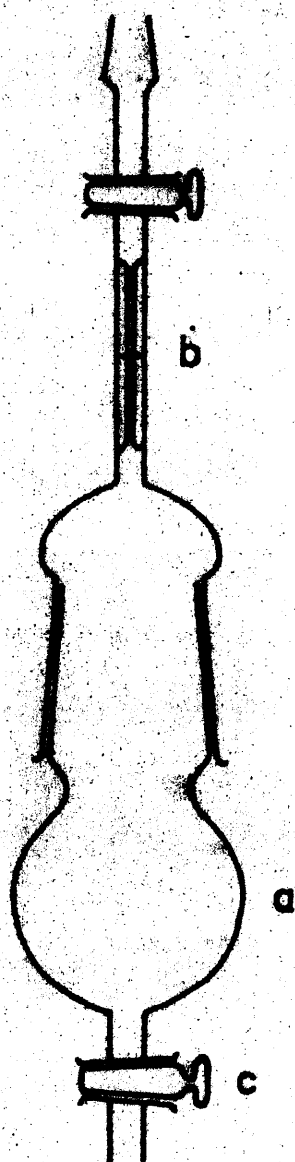


Fig. 8

c) Densidad elevada, que nos permite obtener una diferencia que puede medirse con precisión entre los pesos del picnómetro vacío y lleno, ambos grandes, y por consiguiente disminuir el error de la medida.

Ejemplo de una medida: Para cada determinación empleamos aproximadamente 15 cm³ que, una vez secados en estufa a 120° C durante tres horas, se trasvasan al picnómetro. Conectado el picnómetro al aparato de vacío, colocamos debajo de él un recipiente con mercurio de forma que el vástago inferior quede introducido aproximadamente 1 cm. en el mercurio. Se comienza a hacer vacío lentamente, con las dos llaves abiertas, de modo que el mercurio llene el conducto de la llave inferior, conseguido lo cual se cierra ésta; de esta forma evitamos que dicho conducto quede lleno de aire y entorpezca la medida. Se prolonga el vaciado durante 15-20 minutos para eliminar el gas que pudieran contener los poros de la muestra. Se da paso al mercurio lentamente a través de la llave c hasta un nivel algo superior al del enrase, y, una vez puesto el aparato a la presión atmosférica, se procede al enrase definitivo con ayuda de la llave c. Léase la temperatura del mercurio, se desconecta el picnómetro, se elimina la grasa del cono y se procede a pesarlo frente a una tara constante de 400 g.

Esta misma operación se repite sin catalizador para

obtener el peso del picnómetro lleno de mercurio.

Cálculo.- La densidad de un sólido medida por picnometría viene dada por la fórmula:

$$\rho = \frac{P_1 - P_2}{P_1 + P_3 - P_2 - P_4} \cdot \rho'$$

en la que

P_1 = Peso que equilibra la tara con picnómetro vacío

P_2 = Peso que equilibra la tara con picnómetro y catalizador

P_3 = Peso que equilibra la tara con picnómetro, catalizador y mercurio

P_4 = Peso que equilibra la tara con catalizador y mercurio

ρ' = Densidad del mercurio a la temperatura de la experiencia

En nuestro caso hacemos: $P_1 - P_2 = P$ = peso del catalizador, con lo que disminuimos el error de la medida al no hacer necesaria la doble pesada del picnómetro con y sin catalizador; de esta forma:

$$\rho = \frac{P}{P + P_3 - P_4} \cdot \rho'$$

Por ejemplo, para el catalizador B.G.8.70.12.550

procediendo como hemos especificado en el apartado anterior hemos obtenidos los siguientes resultados:

$$P = 6,4013 \text{ g}$$

$$P_3 = 133,215 \text{ g}$$

$$P_4 = 21,900$$

$$\rho' = 13,534 \text{ g/cm}^3 \text{ a } 25^\circ\text{C}$$

$$\text{Densid. aparente} = \frac{6,4013}{6,4013 + 133,215 - 21,900} \cdot 13,534 = 0,736 \text{ g/cm}^3$$

Los resultados de las medidas de densidades aparentes, obtenidos para los 31 catalizadores elegidos, están representados en las Tablas X, XI y XII (Sección III: Resultados Experimentales).

Medida de la densidad real:

Se suelen emplear tres métodos generales de medida de la densidad real:

a) Picnometría con agua o alcohol isopropílico (49) siguiendo técnicas especiales para la eliminación de las burbujas de aire retenidas en los poros.

b) Densitometría a volumen constante con helio, por pesada del mercurio desplazado por el gas (53)

c) Densitometría con helio por medida de presiones y volúmenes (54)

Hemos elegido el último método empleando el aparato y la técnica descritos a continuación.

Descripción del aparato: El aparato se halla representado en esquema en la fig. 9 y consta esencialmente de una

instalación de vacío que permite alcanzar presiones del órden de 10^{-5} tor con bastante rapidez; un dispositivo B de medida del helio introducido, compuesto de cinco bulbos con enrase capilar en baño de agua, entrada de aire comprimido para la agitación y termómetro para la medida de la temperatura; un manómetro A para la lectura de la presión de equilibrio; un depósito C de helio espectroscópico y un bulbo D, desmontable en dos partes que facilitan la carga y descarga de la muestra sin que entre en contacto con la grasa del cono. Además para el movimiento del mercurio en A y B posee dos matraces-depósito E y F con vacío y aire a presión.

Modo de efectuar una medida: Previamente se calibraron con mercurio los volúmenes de los bulbos del dispositivo de medida del gas, obteniéndose los resultados siguientes:

Volumen desde el enrase	5	182,10 ₅	cm ³
"	"	" 4	83,26 ₉ "
"	"	" 3	46,18 ₈ "
"	"	" 2	23,76 ₅ "
"	"	" 1	10,55 ₂₀ "

También se calibró el volumen de los tubos capilares h, e, b, g y resultó ser 1,50₀ cm³.

En esquema el método consiste en determinar los volú

menes de helio en condiciones normales, contenido entre - las llaves b y e, el enrase h y el enrase correspondiente en B, así como el del bulbo D entre las llaves b y a.

Estos volúmenes se determinaron de la siguiente forma:

1) Se hace vacío en el aparato abriendo todas las llaves menos la c.

2) Se cierran todas las llaves y se introduce helio - en los bulbos con ayuda de las llaves c y e.

3) Se sube el mercurio en B hasta el enrase 5.

4) Se enrasa el mercurio en A al nivel fijo h

5) Se lee la presión en A y, conocidas las temperaturas ambiente y en el baño B, puede colocarse el volumen de gas en condiciones normales, contenido en la zona comprendida entre las llaves e y b y los enrases h y 5. Para obtener este volumen como media de tres medidas se repiten los apartados 3, 4 y 5 para los enrases 4 y 3.

6) Se abre la llave b y, enrasedo el mercurio en 4 y h, se leen la temperatura y presión y se calcula el nuevo volumen. Se repite la operación para los enrases 3 y 2.

7) Por diferencia entre ambos se calcula el volumen del bulbo vacío entre las llaves a y b

Se repiten estas medidas con un peso determinado de catalizador en el bulbo. La diferencia entre los volúmenes del bulbo vacío y con catalizador es el volumen real de las pastillas. A partir de estos datos, dividiendo el peso

de las pastillas por el volumen real así obtenido, tenemos la densidad real del catalizador.

Ejemplo de una medida: Vamos a detallar el cálculo de la densidad real del catalizador B.G.8.70.12.550 a partir de los datos obtenidos en las medidas descritas en el apartado anterior.

El peso de la muestra fué de 8,172 g. y los datos obtenidos después de hechas las correcciones de dilatación del mercurio del manómetro, etc., son:

Enrase	Llave <u>B</u>	Presión	Temp. en <u>B</u>	Temp. ambient.
5	cerrada	98,2	293,2	291,9
4	"	193,2	293,3	292,2
3	"	383,5	293,4	292,4
4	abierta	162,4	293,5	292,4
3	"	278,9	293,5	292,4
2	"	423,3	293,4	292,4

Con los datos de las tres primeras líneas podemos calcular el volumen V_0 en condiciones normales, introducido en el aparato teniendo en cuenta el volumen de los bulbos en B y de los tubos capilares, así como la presión y temperatura de la experiencia:

$$5 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{182,105.98,2}{293,2} - \frac{1,500.98,2}{291,9} = 22,4246 \text{ cm}^3$$

$$4 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{93,269.193,2}{293,3} - \frac{1,500.193,2}{292,2} = 22,3470 \text{ cm}^3$$

$$3 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{46,188.383,5}{293,4} - \frac{1,500.383,5}{292,4} = 22,4082 \text{ cm}^3$$

$$\text{Valor medio} = 22,423 \text{ cm}^3 \quad (1)$$

Del mismo modo, con los datos de las tres últimas líneas de la tabla, podemos calcular los volúmenes de He en condiciones normales que queda en B después de abierta la llave b

$$4 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{93,269.162,4}{293,5} - \frac{1,500.162,4}{292,4} = 18,8504 \text{ cm}^3$$

$$3 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{46,188.178,9}{293,5} - \frac{1,500.278,9}{292,4} = 16,2909 \text{ cm}^3$$

$$2 : \frac{273,1}{760} \cdot \frac{23,765.423,3}{293,4} - \frac{1,500.423,3}{292,4} = 13,1026 \text{ cm}^3$$

Restando estos valores de (1) obtenemos los volúmenes de He en condiciones normales contenidos en el bulbo con el catalizador:

$$4: \quad 22,423 - 18,850 = 3,573 \text{ cm}^3$$

$$3: \quad 22,423 - 16,291 = 6,132 \text{ cm}^3$$

$$2: \quad 22,423 - 13,103 = 9,320 \text{ cm}^3$$

Y reduciendo estos volúmenes a las condiciones de la

experiencia obtenemos el volumen real del bulbo con catalizador:

$$4 : \frac{3,573.292,4}{162,9} \cdot \frac{760}{273,1} = 17,902 \text{ cm}^3$$

$$3 : \frac{6,132.292,4}{278,9} \cdot \frac{760}{273,1} = 17,891 \text{ cm}^3$$

$$2 : \frac{9,320.292,4}{423,3} \cdot \frac{760}{273,1} = 17,916 \text{ cm}^3$$

$$\text{Valor medio} = 17,905 \text{ cm}^3$$

$$\text{Volumen real del catalizador} = 21,154 - 17,905 = 3,249 \text{ cm}^3$$

$$\text{Densidad real} = \frac{8.172}{3.249} = 2,51_5 \text{ g/cm}^3$$

Los valores de las densidades reales obtenidas para los 31 catalizadores están representadas en las Tablas XIII, XIV y XV (Sección III: Resultados Experimentales).

II.6.- SUPERFICIE ESPECIFICA

La superficie específica de un catalizador es uno de los factores que influyen en su actividad, ya que la actividad vendrá dada por definición por la ecuación:

$$\text{Actividad} = (\text{actividad específica}) \times (\text{superficie específica})$$

y al conservarse constante por cada tipo de catalizador su actividad específica, la actividad será proporcional a la superficie específica.

Por tanto, para catalizadores que posean aproximadamente la misma actividad específica, su superficie específica es una medida directa de su actividad siempre que, como ya veremos, no haya problemas de difusión en poros.

Método de medida:

Los métodos más empleados consisten en la medida de la adsorción de un gas o vapor (n-butano (55), propano (56) y ácido esteárico (57)) sobre el catalizador a la temperatura ambiente o por encima de ésta, o de la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido, conocido como método de Brunauer, Emmet y Teller, que es el que hemos usado.

No se detalla el fundamento teórico del método (58, 59, 60), aparato y técnica de medida, pues fue ampliamente descrito por Hernáez Marín en su Tesis Doctoral (61).

Los resultados obtenidos para la superficie específica de los 31 catalizadores elegidos, están representados en las Tablas XVI, XVII y XVIII (Sección III: Resultados Experimentales).

II.7.- DISTRIBUCION DE VOLUMEN DE PORO

El conocimiento de la distribución del volumen de po

ros nos permite calcular las fracciones de la superficie del catalizador accesibles al gas-oil, a efectos de la difusión en poros de pequeño diámetro, y deducir lo que podríamos llamar "factores de actividad de la superficie del catalizador", como veremos en la Discusión de Resultados (Sección IV.2.e.).

Método de medida: Corrientemente se determina la distribución de volumen de poros midiendo el nitrógeno condensado en un aparato de adsorción de gas (62,63,64); estos métodos presentan la dificultad del tiempo que ha de emplearse en la determinación de las isotermas de adsorción-desorción y la desventaja del trabajo a temperatura de nitrógeno líquido. El método del porosímetro de mercurio a altas presiones (50) presenta el inconveniente del montaje de un aparato resistente a altas presiones (hasta 10^4 atm.) y la imposibilidad de efectuar medidas en catalizadores de baja resistencia mecánica. Los métodos más convenientes y sencillos parecen ser los de pesada directa de un vapor apropiado condensado a su presión de saturación (65, 66); se ha demostrado, sin embargo, que tales medidas dan a menudo valores de tamaño de poro excesivamente altos por la existencia de condensación interparticular. Esta dificultad puede soslayarse con el método de Benesi, Bonnard y Lee (67), que es el que nosotros hemos empleado, disolviendo suficiente soluto no volátil en el líquido saturante para rebajar su presión de vapor al grado deseado.

El fundamento de este método consiste en representar convenientemente el volumen de poro como una malla de microporos cilíndricos. Según esto, el límite de diámetro de poro efectivo por debajo del cual se encuentran todos los poros en los que tiene lugar la condensación capilar, se puede calcular en términos de la presión relativa del líquido saturante por medio de la ecuación de Kelvin:

$$D = \frac{4 \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta}{RT \cdot \ln P/P_0}$$

donde

D = límite del diámetro de poro en cm.

γ = Tensión superficial en erg/cm²

V = Volumen molar en cm³/mol

θ = Angulo de contacto líquido-sólido = 0° (68)

R = Constante de los gases = 8,31.10⁷ bar.cm³/°K.mol

T = Temperatura absoluta

P/P₀ = Presión relativa del líquido saturante.

Descripción del aparato: El aparato utilizado en la medida de la distribución de volumen de poro es el representado esquemáticamente en la fig. 10. El bulbo A, de 75 cm³ de capacidad, unido con un cono al resto del aparato, es el depósito de la mezcla líquido saturante-soluto no volátil. Para medir la presión de vapor de la mezcla va provisto de

un manómetro C con una de sus ramas conectada al aparato - de vacío mediante la llave a. El desecador D, de 16 cm. de diámetro, va directamente conectado al bulbo A, al manómetro C y tiene una toma de aire b y una conducción de evacuación a vacío a través de la llave c. En el desecador se colocan las muestras objeto de la medida. Además el aparato está provisto de un termómetro de presión de vapor del líquido saturante puro, que nos permite conocer en cada momento y para cada temperatura de experiencia la relación P/P_0 por lectura en los manómetros C y B. Todo el aparato está construido de tal manera que cierra perfectamente a vacío.

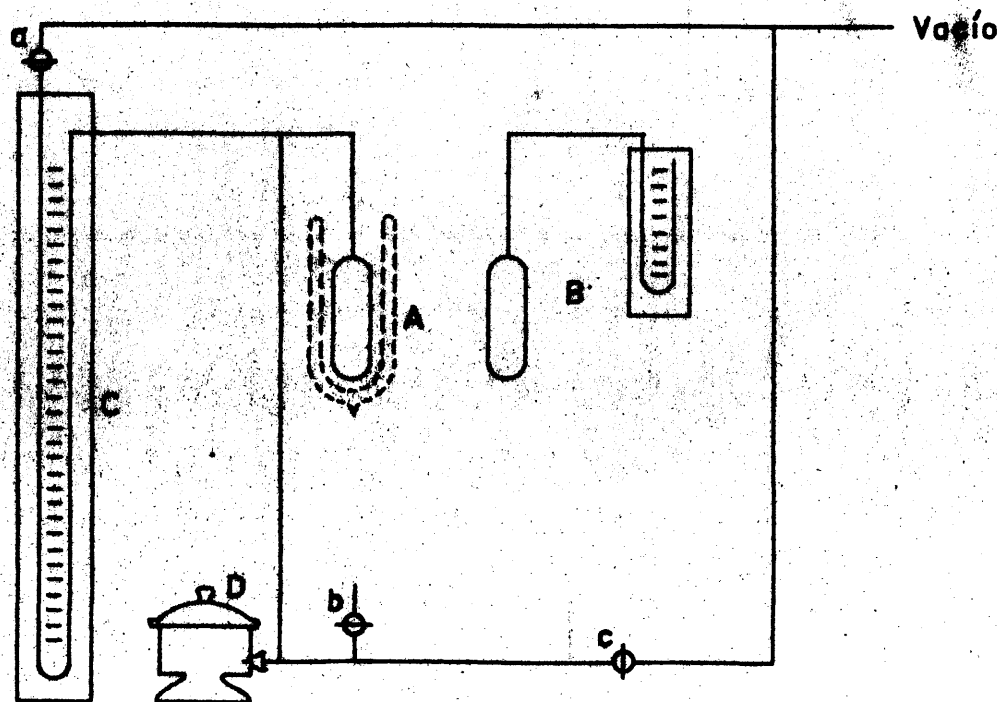


Fig. 10

Modo de efectuar una medida: Se escogió el tetracloruro de carbono como líquido saturante por ser no polar, comercialmente asequible en forma muy pura y de molécula esférica, y como soluto el cetano (n-hexadecano) por su baja tensión de vapor (0,002 mm. a 25°C) y por ser también no polar. Hemos empleado tetracloruro de carbono "Merck", reactivo de análisis, y cetano, reactivo de laboratorio, de la casa "The General Chemical & Pharmaceutical Co. Ltd".

El tetracloruro de carbono presenta un comportamiento muy cercano a la ley de Raoult en un intervalo de composición tetracloruro de carbono-cetano con presión relativa de 0,75 a 1. La desviación de la idealidad, estimado por medio de la ecuación de Hildebrant-Flory-Huggins (69), es sólo del 0,5% en el intervalo antes indicado: según esto, y con ayuda de la fórmula de Kelvin, podemos calcular las presiones relativas y el porcentaje en volumen de cetano en tetracloruro de carbono, necesario para la medida de volumen de poro por debajo de 700, 300 y 150 Å, que son los valores que hemos elegido:

Diámetro de poro A	Presión relativa P/P ₀	Cetano en vol. %
150	0,774	46,8
300	0,879	29,3
700	0,943	15,3

Preparadas las soluciones cetano-CCl₄ según la tabla

anterior, se secan cinco muestras dobles (0,5 g) de catalizador de 48 a 100 mallas, contenidas en pequeños pesasustancias (15 x 20 mm.) a 110°C en vacío durante tres horas y se pesan, transfiriéndolas seguidamente al desecador. Se carga el bulbo A con 50 cm^3 de la solución y, una vez conectado el aparato se le sumerge en un baño de aire líquido con lo que las pérdidas por evaporación del CCl_4 al hacer el vacío son prácticamente nulas, permaneciendo constante su composición. Después de abiertos los pesasustancias y cerrado el desecador se hace vacío por la llave c durante unos 20 minutos. Se cierra la llave c y se quita el baño de aire líquido, dejando que el bulbo adquiera la temperatura ambiente, en cuyo momento la relación de las lecturas en los manómetros B y C debe ser igual a la presión relativa correspondiente al diámetro de poro que se mide. Entonces se deja 6 horas para que enlase el equilibrio a la temperatura ambiente, que no debe variar más de 5 grados a lo largo de la adsorción.

Alcanzado el equilibrio, se anota la temperatura ambiente y se introduce aire lentamente en el desecador; se quita la tapa, se cierran los pesasustancias tan rápidamente como sea posible y se pesan.

Los volúmenes de poro se calculan por el aumento de peso de las muestras y la densidad del CCl_4 a la temperatura de la experiencia. El volumen de poro por gramo de cataliza-

dor, según se ve fácilmente, será:

$$V = \frac{P}{d \cdot P'} \quad \text{en cm}^3/\text{g.}$$

en que

P = Aumento de peso de la muestra, en g.

d = Densidad del CCl_4 en g/cm^3 a la temperatura de la experiencia.

P' = Peso de la muestra, en g.

Los valores de los volúmenes de poro de los 31 catalizadores para los tres diámetros de poro elegidos están representados en las Tablas XIX, XX y XXI (Sección III: Resultados Experimentales).

II.8.- ACIDEZ

La valoración de la acidez de la superficie de los catalizadores es de gran importancia por el papel que desempeña en las reacciones de cracking, polimerización, alquilación e isomerización de hidrocarburos como veremos más extensamente en la Discusión de Resultados (Sección IV.2.b. y IV.2.a.).

Método de medida: Se han descrito en la bibliografía varios métodos para la medida del número de centros ácidos para catalizadores sílice-alúmina. Entre ellos los más

importantes son: valoración en solución acuosa con álcali-titulado, hidrólisis de la sacarosa, desprendimiento de carbónico de una solución de carbonato, desprendimiento de metano del reactivo de Zerewitinoff (70,71) y adsorción de vapor de quinoleína (72), amoníaco, piridina y trimetilamina a temperaturas elevadas (73). La determinación en solución acuosa de valores para la acidez que, probablemente, incluyen todos los hidroxilos de la superficie, es decir, no se mide la acidez que el catalizador posee en las condiciones del cracking sino acidez exaltada por el efecto dipolar de las moléculas de agua. La adsorción de vapores básicos a altas temperaturas debía, en principio, dar valores de garantía para el número de centros ácidos; no obstante, en la actualidad, tales medidas son difíciles de justificar porque los catalizadores sílice-alúmina presentan una capacidad de adsorción física elevada.

Recientemente se han ensayado tres métodos generales de valoración de la acidez en medios no polares que no presentan los inconvenientes de los anteriores y, por tanto, son más aptos para la medida de la acidez que actúa en las reacciones de cracking catalítico:

a) Medida del pH de la superficie con indicadores de adsorción en medios no polares (74).

b) Valoración de la acidez en varios intervalos de pH con bases orgánicas en medios no polares utilizando varios indicadores de adsorción en cada medida (75).

c) Valoración de la acidez total de un ácido sólido con una base orgánica, con un líquido no polar como disolvente y un indicador de adsorción para determinar el punto final (Johnson, 76). No nos ha sido posible utilizar los métodos a) y b) porque se obtienen puntos finales muy difusos por la superposición del color del indicador y el ligero color de los catalizadores. Por esta razón hemos seguido el método de Johnson.

Como indicador se ha escogido el p-dimetilaminoazobenceno (amarillo-rojo) que da un punto final nítido, siendo su $pK (\approx 3,3)$ apropiado para la valoración de la acidez de catalizadores sílice-alúmina.

Hemos usado como disolvente el benceno, con ventaja sobre otros, porque es más fácilmente disponible en el comercio en forma seca.

En cuanto a la base orgánica, se requiere, fundamentalmente, que sea de baja volatilidad y que al oxidarse débilmente no de lugar a productos que al adsorberse sobre el catalizador produzcan colores oscuros que dificultarían la observación del punto final. Por estas razones nos hemos decidido por la bencilamina,

La valoración ha de durar un período de dos o tres días ya que la adición gradual de la base disminuye la adsorción de la amina sobre la superficie no ácida del catalizador.

Modo de efectuar una medida: Previamente se prepara una solución 0,025 M de bencilamina en benceno y otra de 1,5 mg.

de p-dimetilaminoazobenceno en 500 cm³ de benceno. Todos los productos empleados son "Merck" y se ha comprobado que son perfectamente secos.

Diez muestras triples de 0,2 g. de catalizador de 200 mallas contenidas en treinta botellines de 10 cm³ de capacidad, se sacan a 500°C durante tres horas y se les añade 5 cm³ de la solución del indicador en benceno; el colorante amarillo reacciona con el sólido y da la coloración roja de la forma ácida sobre el catalizador. Utilizamos diez de estas muestras como patrones de virajes añadiéndoles base valorada hasta el punto final. A las 20 muestras restantes se añade la base en porciones de 0,05 cm³ cada 20 minutos con una pipeta de 0,1 cm³ graduada en 0,001 cm³ provista de pera con tornillo micrométrico de las usadas en trabajos microquímicos. Después de cada adición, se agitan las botellas durante diez minutos, colocándolas en la gradilla de un vibrador, y prolongando las sucesivas adiciones de base y agitaciones hasta que se obtiene el punto final, comparando los colores con las muestras patrones.

La acidez específica la calculamos a partir de la amina consumida en la valoración por la fórmula elemental:

$$\text{Acidez específica} = N.V./P \text{ miliequivalentes/g}$$

donde

N = Normalidad de la base valorada = 0,025 M

V = cm³ de base valorada consumidos

P = Peso de la muestra de catalizador, en g.

Los valores de la acidez específica, así obtenidos y calculados, para los 31 catalizadores elegidos, están representado en las Tablas XXII, XXIII y XXIV (Sección III: Resultados Experimentales).

RESULTADOS EXPERIMENTALES

III.- RESULTADOS EXPERIMENTALES

Seguidamente damos las tablas de resultados experimentales para las experiencias efectuadas. Hemos de hacer constar que cada una de las tablas se obtiene como se indicó en el apartado correspondiente.

En las Tablas I a III se dan los valores correspondientes a las medidas de actividad de los catalizadores en el aparato CAT"A". En las Tablas IV a VI, los resultados del análisis químico de los catalizadores. En las Tablas VII a IX, los resultados de las medidas de la densidad de relleno. En las Tablas X a XII, los valores de la densidad aparente. En las Tablas XIII a XV, los valores de la densidad real. En las Tablas XVI a XVIII, los valores de la superficie específica de los catalizadores. En las Tablas XIX a XXI, los volúmenes de poro, y, finalmente en las Tablas XXII a XXIV, los valores de la acidez específica de los catalizadores.

En relación con la precisión asignada a los resultados, es necesario aclarar que, aunque en algunas tablas parece que existen discrepancias respecto al número de cifras exactas con que se dan los resultados, se debe a que el error del método aumenta mucho por las condiciones especiales en que han de hacerse ciertas determinaciones.

TABLA I

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
B.A.0. 0. 0.550	21,2	0,70	0,98	1,76
B.A.2. 40. 5.550	29,2	2,15	1,25	2,05
B.A.2. 40. 5.650	25,6	2,10	1,08	1,61
B.A.2. 40. 5.750	23,6	1,50	0,99	1,17
B.A.5. 40. 5.550	31,0	2,98	1,33	2,33
B.A.5. 40. 5.650	32,0	3,12	1,20	2,13
B.A.5. 40. 5.750	18,6	0,75	1,00	0,96
B.A.8. 40. 5.550	29,4	2,68	1,35	2,60
B.A.8. 40. 5.650	24,0	2,15	1,18	2,06
B.A.8. 40. 5.750	15,6	0,53	0,88	0,75
B.A.2. 70. 5.550	27,0	2,10	1,28	2,42
B.A.5. 70. 5.550	33,8	2,37	1,36	2,41
B.A.8. 70. 5.550	36,2	2,83	1,43	2,50
B.A.2.100. 5.550	39,8	3,66	1,56	2,51
B.A.5.100. 5.550	43,6	5,78	1,50	2,09
B.A.8.100. 5.550	41,2	3,41	1,53	2,13
B.A.2. 40.12.550	18,8	1,13	1,17	1,88
B.A.2. 40.12.650	16,0	0,81	1,02	1,23
B.A.2. 40.12.750	14,4	0,67	1,02	1,01
B.A.5. 40.12.550	15,2	0,60	1,06	1,30
B.A.8. 40.12.550	16,4	0,64	1,18	1,38
B.A.2. 70.12.550	23,8	2,44	1,33	2,32
B.A.2. 70.12.650	20,0	1,46	1,29	1,70

(Continúa)

TABLA I (continuación)

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
B.A.2. 70.12.750	19,4	0,75	1,43	1,32
B.A.5. 70.12.550	32,6	2,46	1,43	2,50
B.A.8. 70.12.550	38,8	4,74	1,46	2,94
B.A.2.100.12.550	40,6	6,37	1,52	2,83
B.A.2.100.12.650	38,6	3,91	1,39	2,23
B.A.2.100.12.750	38,2	3,27	1,34	1,43
B.A.5.100.12.550	31,0	1,56	1,37	1,11
B.A.8.100.12.550	24,0	0,87	1,19	0,63
B.A.2. 40.20.550	16,2	0,58	1,18	0,50
B.A.2. 40.20.650	13,0	0,55	1,25	0,99
B.A.2. 40.20.750	12,2	0,27	0,97	0,55
B.A.5. 40.20.550	16,0	0,72	1,17	1,24
B.A.8. 40.20.550	21,0	1,17	1,27	1,90
B.A.2. 70.20.550	20,6	1,07	1,30	1,26
B.A.5. 70.20.550	29,8	1,90	1,37	2,42
B.A.8. 70.20.550	38,2	5,19	1,50	3,84
B.A.2.100.20.550	34,4	3,86	1,48	1,50
B.A.5.100.20.550	28,4	1,84	2,02	0,75
B.A.8.100.20.550	18,8	0,57	1,06	0,40

TABLA II

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
B.G.0. 0. 0.550	20,4	2,68	0,35	1,89
B.G.2. 40. 5.550	20,8	2,10	0,58	1,84
B.G.5. 40. 5.550	26,6	2,85	0,71	2,06
B.G.8. 40. 5.550	24,4	1,83	0,64	1,61
B.G.2. 70. 5.550	23,4	1,48	0,70	0,71
B.G.5. 70. 5.550	25,2	1,37	0,80	0,86
B.G.8. 70. 5.550	25,2	1,12	0,92	1,07
B.G.2.100. 5.550	25,2	0,89	1,15	0,87
B.G.5.100. 5.550	19,2	0,60	0,91	0,55
B.G.8.100. 5.550	14,4	0,30	0,76	0,38
B.G.2. 40.12.550	25,0	2,49	0,66	1,69
B.G.5. 40.12.550	25,2	1,61	0,79	1,33
B.G.8. 40.12.550	26,0	2,06	0,75	1,30
B.G.2. 70.12.550	26,8	1,22	1,01	1,10
B.G.5. 70.12.550	26,6	1,76	1,05	1,05
B.G.8. 70.12.550	24,2	1,18	1,06	0,91
B.G.2.100.12.550	21,8	1,39	1,00	0,55
B.G.5.100.12.550	14,4	0,82	0,77	0,39
B.G.8.100.12.550	13,4	0,40	0,80	0,28
B.G.2. 40.20.550	24,2	0,67	0,84	1,24
B.G.5. 40.20.550	26,4	1,86	0,96	1,22
B.G.8. 40.20.550	28,2	2,17	1,00	1,15
B.G.2. 70.20.550	25,8	1,46	1,10	1,13

(Continúa)

TABLA II (Continuación)

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
B.G.5. 70.20.550	25,4	1,3g	1,04	0,77
B.G.8. 70.20.550	23,0	1,60	1,06	0,64
B.G.2.100.20.550	15,6	0,47	0,93	0,41
B.G.5.100.20.550	13,4	0,28	0,79	0,28
B.G.8.100.20.550	12,8	0,19	0,62	0,31

TABLA III

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
S.B.G.0. 0. 0.550	16,6	0,58	0,95	1,32
S.B.G.2. 40. 5.550	33,8	1,96	1,31	2,38
S.B.G.5. 40. 5.550	40,0	3,54	1,40	2,68
S.B.G.8. 40. 5.550	44,0	3,58	1,40	4,18
S.B.G.2. 70. 5.550	45,2	6,29	1,53	2,68
S.B.G.5. 70. 5.550	47,2	8,54	1,57	3,49
S.B.G.8. 70. 5.550	46,8	8,61	1,51	3,30
S.B.G.2.100. 5.550	45,2	8,60	1,57	2,36
S.B.G.5.100. 5.550	30,8	2,26	1,35	0,67
S.B.G.8.100. 5.550	14,6	0,29	0,88	0,28
S.B.G.2. 40.12.550	42,0	2,45	1,50	2,46
S.B.G.5. 40.12.550	44,8	5,18	1,47	2,00
S.B.G.8. 40.12.550	45,4	3,55	1,55	2,55
S.B.G.2. 70.12.550	48,4	6,59	1,57	2,96

(Continúa)

TABLA III (Continuación)

Catalizador	% gasolina	% gas	Densidad gas	% carbón
S.B.G.5. 70.12.550	42,8	7,18	1,55	2,27
S.B.G.8. 70.12.550	45,2	6,33	1,53	1,71
S.B.G.2.100.12.550	38,0	2,14	1,91	1,31
S.B.G.5.100.12.550	11,8	0,27	0,97	0,26
S.B.G.8.100.12.550	11,2	0,17	0,92	0,18
S.B.G.2. 40.20.550	42,8	3,15	1,46	2,10
S.B.G.5. 40.20.550	44,8	4,69	1,51	2,44
S.B.G.8. 40.20.550	45,0	2,81	1,55	2,12
S.B.G.2. 70.20.550	42,0	3,78	1,54	2,78
S.B.G.5. 70.20.550	41,8	4,26	1,55	2,70
S.B.G.8. 70.20.550	38,6	1,47	1,56	1,86
S.B.G.2.100.20.550	32,2	1,40	1,38	0,89
S.B.G.5.100.20.550	10,4	0,13	0,77	0,33
S.B.G.8.100.20.550	10,2	0,08 ₃	0,69	0,23

TABLA IV

Catalizador	% SiO ₂ total ²	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
B.A.0. 0. 0.550	65,9	63,5	21,9	2,30
B.A.2. 40. 5.550	67,5	65,2	25,5	1,56
B.A.2. 40. 5.650	67,5	65,0	25,5	1,56
B.A.2. 40. 5.750	67,5	64,9	25,5	1,56
B.A.5. 40. 5.550	67,7	65,0	25,2	1,52
B.A.5. 40. 5.650	67,7	64,8	25,2	1,52
B.A.5. 40. 5.750	67,7	64,4	25,2	1,52
B.A.8. 40. 5.550	68,1	64,9	24,9	1,54
B.A.8. 40. 5.650	68,1	64,6	24,9	1,54
B.A.8. 40. 5.750	68,1	64,5	24,9	1,54
B.A.2. 70. 5.550	68,5	65,3	24,9	1,54
B.A.5. 70. 5.550	68,9	65,2	24,4	1,50
B.A.8. 70. 5.550	69,4	64,9	23,9	1,44
B.A.2.100. 5.550	69,9	63,9	22,6	1,38
B.A.5.100. 5.550	74,0	62,2	18,8	1,15
B.A.8.100. 5.550	78,5	58,9	15,6	1,02
B.A.2. 40.12.550	67,7	64,9	24,9	1,73
B.A.2. 40.12.650	67,7	64,6	24,9	1,73
B.A.2. 40.12.750	67,7	64,1	24,9	1,73
B.A.5. 40.12.550	68,0	65,0	24,5	1,76
B.A.8. 40.12.550	68,4	65,0	24,2	1,70
B.A.2. 70.12.550	69,1	64,9	24,2	1,62
B.A.2. 70.12.650	69,1	65,4	24,2	1,62

(Continúa)

TABLA IV (Continuación)

Catalizador	% SiO ₂ total	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
B.A.2. 70.12.750	69,1	66,0	24,2	1,62
B.A.5. 70.12.550	69,6	64,2	23,9	1,58
B.A.8. 70.12.550	70,3	64,1	23,2	1,55
B.A.2.100.12.550	72,4	59,5	20,4	1,32
B.A.2.100.12.650	72,4	60,4	20,4	1,32
B.A.2.100.12.750	72,4	62,0	20,4	1,32
B.A.5.100.12.550	77,1	54,7	15,3	0,99
B.A.8.100.12.550	83,5	45,1	11,6	0,74
B.A.2. 40.20.550	68,1	65,1	24,5	1,85
B.A.2. 40.20.650	68,1	64,3	24,5	1,85
B.A.2. 40.20.750	68,1	62,1	24,5	1,85
B.A.5. 40.20.550	68,4	65,2	24,1	1,75
B.A.8. 40.20.550	68,9	65,4	23,7	1,79
B.A.2. 70.20.550	69,6	65,0	23,1	1,78
B.A.5. 70.20.550	70,5	65,0	22,6	1,69
B.A.8. 70.20.550	71,2	64,3	21,8	1,65
B.A.2.100.20.550	75,2	58,3	17,4	1,30
B.A.5.100.20.550	81,2	52,9	12,3	0,92
B.A.8.100.20.550	88,1	44,0	6,8	0,50

TABLA V

Catalizador	% SiO ₂ total	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
B.G.0. 0. 0.550	63,8	60,4	16,8	3,85
B.G.2. 40. 5.550	67,2	64,4	18,7	4,32
B.G.5. 40. 5.550	67,7	64,5	17,9	4,49
B.G.8. 40. 5.550	68,5	63,6	17,8	4,27
B.G.2. 70. 5.550	68,9	63,0	17,5	4,32
B.G.5. 70. 5.550	69,6	63,2	16,9	3,94
B.G.8. 70. 5.550	71,7	64,4	16,2	3,83
B.G.2.100. 5.550	73,5	60,1	14,9	3,54
B.G.5.100. 5.550	76,8	57,7	11,8	3,17
B.G.8.100. 5.550	80,6	55,0	9,3	2,30
B.G.2. 40.12.550	67,9	64,6	18,7	3,47
B.G.5. 40.12.550	67,9	64,2	18,6	3,39
B.G.8. 40.12.550	68,5	63,2	18,3	3,41
B.G.2. 70.12.550	70,1	61,1	17,0	3,02
B.G.5. 70.12.550	71,2	59,5	16,7	2,96
B.G.8. 70.12.550	73,2	59,6	14,6	2,71
B.G.2.100.12.550	78,1	58,1	11,9	2,37
B.G.5.100.12.550	80,0	56,2	10,1	2,09
B.G.8.100.12.550	81,7	53,7	8,6	1,43
B.G.2. 40.20.550	68,7	65,1	19,5	2,47
B.G.5. 40.20.550	69,1	64,7	19,3	2,28
B.G.8. 40.20.550	69,5	63,7	19,2	2,25
B.G.2. 70.20.550	71,4	62,9	17,7	2,19

(Continúa)

TABLA V (Continuación)

Catalizador	% SiO ₂ total ²	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
B.G.5. 70.20.550	73,8	60,9	15,4	1,88
B.G.8. 70.20.550	76,6	58,4	12,8	1,63
B.G.2.100.20.550	81,3	55,2	10,9	1,40
B.G.5.100.20.550	83,0	54,7	9,2	1,26
B.G.8.100.20.550	83,9	52,9	8,6	0,87

TABLA VI

Catalizador	% SiO ₂ total ²	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
S.B.G.0. 0. 0.550	62,3	58,7	20,4	1,73
S.B.G.2. 40. 5.550	68,6	63,9	23,7	2,20
S.B.G.5. 40. 5.550	69,4	63,2	22,9	2,18
S.B.G.8. 40. 5.550	70,5	62,2	21,0	2,06
S.B.G.2. 70. 5.550	70,4	63,8	20,8	1,95
S.B.G.5. 70. 5.550	72,0	62,0	19,5	1,91
S.B.G.8. 70. 5.550	73,8	60,7	18,0	1,71
S.B.G.2.100. 5.550	77,7	55,5	15,7	1,60
S.B.G.5.100. 5.550	84,7	46,6	9,6	0,90
S.B.G.8.100. 5.550	91,5	30,5	3,9	0,37
S.B.G.2. 40.12.550	69,7	65,5	21,5	1,84
S.B.G.5. 40.12.550	70,5	63,9	21,2	2,00
S.B.G.8. 40.12.550	71,1	61,8	20,2	1,99

(Continúa)

TABLA VI (Continuación)

Catalizador	% SiO ₂ total	% SiO ₂ combinada	% Al ₂ O ₃	% Fe ₂ O ₃
S.B.G.2. 70.12.550	71,5	62,2	20,0	1,98
S.B.G.5. 70.12.550	74,6	60,5	17,0	1,58
S.B.G.8. 70.12.550	77,5	56,2	14,9	1,28
S.B.G.2.100.12.550	84,7	47,6	10,2	0,99
S.B.G.5.100.12.550	92,3	23,0	2,9	0,28
S.B.G.8.100.12.550	92,9	20,6	2,6	0,25
S.B.G.2. 40.20.550	70,7	64,6	20,7	1,81
S.B.G.5. 40.20.550	71,4	63,3	20,3	1,95
S.B.G.8. 40.20.550	72,2	61,6	19,2	1,87
S.B.G.2. 70.20.550	72,6	62,1	19,4	1,82
S.B.G.5. 70.20.550	76,7	58,4	16,3	1,56
S.B.G.8. 70.20.550	81,3	50,6	12,8	1,25
S.B.G.2.100.20.550	86,9	43,1	7,8	0,73
S.B.G.5.100.20.550	93,2	19,2	1,67	0,12
S.B.G.8.100.20.550	94,6	18,1	1,54	0,12

TABLA VII

Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³	Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³
B.A.0. 0. 0.550	0,99 _g	B.A.5. 70.12.550	0,96 ₆
B.A.2. 40. 5.550	0,85 _g	B.A.8. 70.12.550	0,94 _g
B.A.5. 40. 5.550	0,93 ₇	B.A.2.100.12.550	0,74 ₂
B.A.8. 40. 5.550	0,94 ₈	B.A.5.100.12.550	0,64 ₄
B.A.2. 70. 5.550	0,99 ₀	B.A.8.100.12.550	0,56 ₆
B.A.5. 70. 5.550	0,97 _g	B.A.2. 40.20.550	0,99 ₈
B.A.8. 70. 5.550	0,95 ₇	B.A.5. 40.20.550	0,98 _g
B.A.2.100. 5.550	0,91 ₄	B.A.8. 40.20.550	0,96 _g
B.A.5.100. 5.550	0,74 ₇	B.A.2. 70.20.550	0,97 ₅
B.A.8.100. 5.550	0,72 ₁	B.A.5. 70.20.550	0,94 ₆
B.A.2. 40.12.550	0,91 ₇	B.A.8. 70.20.550	0,91 ₀
B.A.5. 40.12.550	0,94 ₄	B.A.2.100.20.550	0,70 _g
B.A.8. 40.12.550	0,99 ₄	B.A.5.100.20.550	0,56 ₆
B.A.2. 70.12.550	0,96 ₇	B.A.8.100.20.550	0,48 ₇

TABLA VIII

Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³	Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³
B.G.0. 0. 0.550	0,70 ₉	B.G.5. 70.12.550	0,47 ₂
B.G.2. 40. 5.550	0,66 ₇	B.G.8. 70.12.550	0,44 ₈
B.G.5. 40. 5.550	0,60 ₀	B.G.2.100.12.550	0,36 ₀
B.G.8. 40. 5.550	0,56 ₉	B.G.5.100.12.550	0,32 ₇
B.G.2. 70. 5.550	0,52 ₈	B.G.8.100.12.550	0,30 ₉
B.G.5. 70. 5.550	0,46 ₁	B.G.2. 40.20.550 _m	0,52 ₅
B.G.8. 70. 5.550	0,46 ₆	B.G.5. 40.20.550	0,50 ₈
B.G.2.100. 5.550	0,42 ₂	B.G.8. 40.20.550	0,50 ₁
B.G.5.100. 5.550	0,36 ₅	B.G.2. 70.20.550	0,49 ₇
B.G.8.100. 5.550	0,33 ₈	B.G.5. 70.20.550	0,44 ₁
B.G.2. 40.12.550	0,61 ₈	B.G.8. 70.20.550	0,41 ₅
B.G.5. 40.12.550	0,53 ₉	B.G.2.100.20.550	0,36 ₁
B.G.8. 40.12.550	0,52 ₁	B.G.5.100.20.550	0,31 ₈
B.G.2. 70.12.550	0,49 ₀	B.G.8.100.20.550	0,29 ₇

TABLA IX

Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³	Catalizador	Densidad de relleno g/cm ³
S.B.G.0. 0. 0.550	1,0 ₃	S.B.G.5. 70.12.550	0,53 ₅
S.B.G.2. 40. 5.550	0,93 ₄	S.B.G.8. 70.12.550	0,44 ₆
S.B.G.5. 40. 5.550	0,87 ₅	S.B.G.2.100.12.550	0,42 ₉
S.B.G.8. 40. 5.550	0,85 ₈	S.B.G.5.100.12.550	0,33 ₈
S.B.G.2. 70. 5.550	0,71 ₆	S.B.G.8.100.12.550	0,30 ₁
S.B.G.5. 70. 5.550	0,64 ₈	S.B.G.2. 40.20.550	0,83 ₉
S.B.G.8. 70. 5.550	0,56 ₇	S.B.G.5. 40.20.550	0,59 ₆
S.B.G.2.100. 5.550	0,48 ₂	S.B.G.8. 40.20.550	0,66 ₅
S.B.G.5.100. 5.550	0,38 ₀	S.B.G.2. 70.20.550	0,54 ₄
S.B.G.8.100. 5.550	0,33 ₆	S.B.G.5. 70.20.550	0,47 ₈
S.B.G.2. 40.12.550	0,82 ₈	S.B.G.8. 70.20.550	0,43 ₁
S.B.G.5. 40.12.550	0,67 ₀	S.B.G.2.100.20.550	0,39 ₁
S.B.G.8. 40.12.550	0,63 ₂	S.B.G.5.100.20.550	0,34 ₃
S.B.G.2. 70.12.550	0,60 ₃	S.B.G.8.100.20.550	0,36 ₁

TABLA X

Catalizador	Densidad aparente g/cm ³
B.A.2. 40. 5.550	1,70 ₀
B.A.2. 70. 5.550	1,71 ₃
B.A.2.100. 5.550	1,53 ₄
B.A.5.100. 5.550	1,27 ₇
B.A.8.100. 5.550	1,22 ₁
B.A.2. 40.12.550	1,76 ₆
B.A.2. 70.12.550	1,73 ₀
B.A.2.100.12.550	1,28 ₄
B.A.8. 40.20.550	1,72 ₃
B.A.8. 70.20.550	1,56 ₉
B.A.8.100.20.550	0,83 ₁

TABLA XI

Catalizador	Densidad aparente g/cm ³
B.G.2. 40. 5.550	1,20 ₄
B.G.8. 40. 5.550	0,99 ₉
B.G.2. 70. 5.550	0,87 ₄
B.G.2.100. 5.550	0,68 ₄
B.G.8. 40.12.550	0,89 ₄
B.G.8. 70.12.550	0,73 ₆
B.G.8.100.12.550	0,53 ₇
B.G.8. 40.20.550	0,85 ₄
B.G.8. 70.20.550	0,69 ₁
B.G.8.100.20.550	0,49 ₁

TABLA XII

Catalizador	Densidad aparente g/cm ³
S.B.G.2. 40. 5.550	1,69 ₂
S.B.G.2. 70. 5.550	1,21 ₆
S.B.G.2.100. 5.550	0,75 ₈
S.B.G.5.100. 5.550	0,60 ₇
S.B.G.8.100. 5.550	0,56 ₀
S.B.G.2. 40.12.550	1,49 ₇
S.B.G.8. 40.12.550	1,32 ₀
S.B.G.8. 70.12.550	0,73 ₃
S.B.G.8.100.12.550	0,54 ₉
S.B.G.8.100.20.550	0,57 ₉

TABLA XIII

Catalizador	Densidad real g/cm ³
B.A.2. 40. 5.550	2,5 ₀
B.A.2. 70. 5.550	2,5 ₂
B.A.2.100. 5.550	2,5 ₁
B.A.5.100. 5.550	2,4 ₅
B.A.8.100. 5.550	2,3 ₆
B.A.2. 40.12.550	2,5 ₇
B.A.2. 70.12.550	2,5 ₄
B.A.2.100.12.550	2,4 ₄
B.A.8. 40.20.550	2,5 ₁
B.A.8. 70.20.550	2,4 ₅
B.A.8.100.20.550	2,1 ₈

TABLA XIV

Catalizador	Densidad real g/cm ³
B.G.2. 40. 5.550	2,5 ₂
B.G.8. 40. 5.550	2,5 ₂
B.G.2. 70. 5.550	2,5 ₃
B.G.2.100. 5.550	2,4 ₇
B.G.8. 40.12.550	2,4 ₃
B.G.8. 70.12.550	2,2 ₄
B.G.8.100.12.550	2,3 ₀
B.G.8. 40.20.550	2,5 ₂
B.G.8. 70.20.550	2,2 ₈
B.G.8.100.20.550	2,1 ₅

TABLA XV

Catalizador	Densidad real g/cm ³
S.B.G.2. 40. 5.550	2,6 ₄
S.B.G.2. 70. 5.550	2,5 ₄
S.B.G.2.100. 5.550	2,4 ₉
S.B.G.5.100. 5.550	2,2 ₇
S.B.G.8.100. 5.550	2,4 ₇
S.B.G.2. 40.12.550	2,6 ₀
S.B.G.8. 40.12.550	2,5 ₉
S.B.G.8. 70.12.550	2,2 ₇
S.B.G.8.100.12.550	2,2 ₇
S.B.G.8.100.20.550	2,2 ₆

TABLA XVI

Catalizador	Superficie específica m^2/g
B.A.2. 40. 5.550	37,1
B.A.2. 70. 5.550	38,0
B.A.2.100. 5.550	71,9
B.A.5.100. 5.550	10,5-10
B.A.8.100. 5.550	11,9-10
B.A.2. 40.12.550	43,1
B.A.2. 70.12.550	39,1
B.A.2.100.12.550	10,6-10
B.A.8. 40.20.550	39,2
B.A.8. 70.20.550	69,2
B.A.8.100.20.550	70,9

TABLA XVII

Catalizador	Superficie específica m^2/g
B.G.2. 40. 5.550	73,3
B.G.8. 40. 5.550	87,3
B.G.2. 70. 5.550	98,6
B.G.2.100. 5.550	15,3-10
B.G.8. 40.12.550	12,4-10
B.G.8. 70.12.550	14,4-10
B.G.8.100.12.550	13,2-10
B.G.8. 40.20.550	10,4-10
B.G.8. 70.20.550	13,3-10
B.G.8.100.20.550	12,2-10

TABLA XVIII

Catalizador	Superficie específica m^2/g
S.B.G.2. 40. 5.550	85,4
S.B.G.2. 70. 5.550	11,3 ¹⁰
S.B.G.2.100. 5.550	29,0 ¹⁰
S.B.G.5.100. 5.550	34,3 ¹⁰
S.B.G.8.100. 5.550	29,6 ¹⁰
S.B.G.2. 40.12.550	96,1
S.B.G.8. 40.12.550	12,1 ¹⁰
S.B.G.8. 70.12.550	26,8 ¹⁰
S.B.G.8.100.12.550	23,6 ¹⁰
S.B.G.8.100.20.550	22,2 ¹⁰

TABLA XIX

Catalizador	Volumen de poro en cm^3/g		
	$d < 150 \text{ \AA}$	$d < 300 \text{ \AA}$	$d < 700 \text{ \AA}$
B.A.2. 40. 5.550	0,043 ₇	0,059 ₈	0,072 ₆
B.A.2. 70. 5.550	0,036 ₄	0,057 ₀	0,076 ₅
B.A.2.100. 5.550	0,062 ₀	0,084 ₅	0,11 ₀
B.A.5.100. 5.550	0,11 ₅	0,16 ₁	0,17 ₇
B.A.8.100. 5.550	0,14 ₆	0,21 ₀	0,23 ₆
B.A.2. 40.12.550	0,041 ₅	0,056 ₆	0,073 ₀
B.A.2. 70.12.550	0,044 ₈	0,061 ₅	0,073 ₄
B.A.2.100.12.550	0,10 ₉	0,14 ₇	0,15 ₇
B.A.8. 40.20.550	0,032 ₈	0,059 ₄	0,073 ₅
B.A.8. 70.20.550	0,064 ₀	0,090 ₅	0,095 ₀
B.A.8.100.20.550	0,063 ₀	0,12 ₇	0,18 ₆

TABLA XX

Catalizador	Volumen de poro en cm^3/g		
	$d < 150 \text{ \AA}$	$d < 300 \text{ \AA}$	$d < 700 \text{ \AA}$
B.G.2. 40. 5.550	0,094 ₀	0,14 ₈	0,20 ₆
B.G.8. 40. 5.550	0,086 ₉	0,15 ₀	0,20 ₆
B.G.2. 70. 5.550	0,084 ₄	0,14 ₄	0,20 ₅
B.G.2.100. 5.550	0,12 ₈	0,19 ₈	0,26 ₁
B.G.8. 40.12.550	0,084 ₄	0,16 ₄	0,21 ₂
B.G.8. 70.12.550	0,13 ₂	0,20 ₇	0,26 ₈
B.G.8.100.12.550	0,13 ₉	0,25 ₀	0,30 ₆
B.G.8. 40.20.550	0,098 ₀	0,16 ₃	0,22 ₂
B.G.8. 70.20.550	0,13 ₈	0,21 ₄	0,27 ₄
B.G.8.100.20.550	0,14 ₂	0,22 ₂	0,31 ₈

TABLA XXI

Catalizador	Volumen de poro en cm^3/g		
	$d < 150 \text{ \AA}$	$d < 300 \text{ \AA}$	$d < 700 \text{ \AA}$
S.B.G.2. 40. 5.550	0,047 ₀	0,081 ₅	0,10 ₄
S.B.G.2. 70. 5.550	0,087 ₅	0,10 ₂	0,12 ₅
S.B.G.2.100. 5.550	0,22 ₀	0,25 ₀	0,27 ₆
S.B.G.5.100. 5.550	0,38 ₃	0,41 ₅	0,44 ₀
S.B.G.8.100. 5.550	0,42 ₂	0,45 ₀	0,45 ₅
S.B.G.2. 40.12.550	0,080 ₅	0,095 ₅	0,11 ₅
S.B.G.8. 40.12.550	0,086 ₈	0,10 ₅	0,12 ₄
S.B.G.8. 70.12.550	0,25 ₂	0,27 ₁	0,29 ₈
S.B.G.8.100.12.550	0,29 ₁	0,43 ₆	0,48 ₀
S.B.G.8.100.20.550	0,30 ₅	0,42 ₀	0,46 ₀

TABLA XXII

Catalizador	Acidez específica meq/g
B.A.2. 40. 5.550	0,12 ₅
B.A.2. 70. 5.550	0,12 ₅
B.A.2.100. 5.550	0,12 ₅
B.A.5.100. 5.550	0,16 ₉
B.A.8.100. 5.550	0,15 ₀
B.A.2. 40.12.550	0,12 ₅
B.A.2. 70.12.550	0,16 ₃
B.A.2.100.12.550	0,16 ₃
B.A.8. 40.20.550	0,12 ₅
B.A.8. 70.20.550	0,11 ₂
B.A.8.100.20.550	0,05 ₀

TABLA XXIII

Catalizador	Acidez específica meq/g
B.G.2. 40. 5.550	0,08 ₀
B.G.8. 40. 5.550	0,12 ₆
B.G.2. 70. 5.550	0,11 ₉
B.G.2.100. 5.550	0,13 ₇
B.G.8. 40.12.550	0,13 ₁
B.G.8. 70.12.550	0,15 ₀
B.G.8.100.12.550	0,02 ₅
B.G.8. 40.20.550	0,16 ₃
B.G.8. 70.20.550	0,13 ₇
B.G.8.100.20.550	0,01 ₉

TABLA XXIV

Catalizador	Acidez específica meq/g
S.B.G.2. 40. 5.550	0,16 ₃
S.B.G.2. 70. 5.550	0,20 ₀
S.B.G.2.100. 5.550	0,25 ₆
S.B.G.5.100. 5.550	0,14 ₄
S.B.G.8.100. 5.550	0,10 ₂
S.B.G.2. 40.12.550	0,18 ₂
S.B.G.8. 40.12.550	0,22 ₈
S.B.G.8. 70.12.550	0,27 ₅
S.B.G.8.100.12.550	0,03 ₇
S.B.G.8.100.20.550	0,01 ₉

DISCUSION DE RESULTADOS

IV.- DISCUSION DE RESULTADOS

La discusión de resultados vamos a dividirla en dos partes. En la primera haremos un estudio cualitativo de las variaciones de la actividad en función de los tratamientos correspondientes y en la segunda abordaremos el problema de obtener una ecuación que nos permita, aunque sea aproximadamente, relacionar la actividad CAT"A" con las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

IV.1.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DESDE UN PUNTO DE VISTA CUALITATIVO.

Los resultados del ensayo CAT"A" nos suministran la actividad de 200 cm³ de catalizador. Para esta discusión cualitativa nos ha parecido adecuado emplear la actividad por 200 g. con lo cual se evita la influencia de las variaciones de densidad producidas en el tratamiento. Queremos hacer constar que estos resultados no serían estrictamente comparables, debido a las distintas longitudes de lecho a que dan origen. Sin embargo permiten apreciar más fácilmente la influencia de las variables del tratamiento sobre la actividad.

Como complemento, al final de esta sección haremos una breve exposición de los mejores catalizadores obtenidos, tomando como base la actividad CAT"A", esto es, la actividad por 200 cm³, que es como normalmente se expresan estos datos

en la Industria.

Vamos a estudiar a continuación cada una de las bentonitas naturales, expresadas en actividad por 200 g. (Tabla XXVI del apartado IV.2.d).

Bentonita de Ancla:

Influencia de la temperatura de sinterización: Se produce siempre, como era previsible, una desactivación al aumentar la temperatura de sinterización por la destrucción parcial de la red de montmorillonita: B.A.2.40.5.550 (29,2 %), B.A.2.40.5.650 (25,6 %), B.A.2.40.5.750 (23,6 %); B.A.2.70.12.550 (23,8 %). B.A.2.70.12.650 (20,0 %), B.A.2.70.12.750 (19,4 %); etc.... Este efecto, por ser general, sólo se ha comprobado en la bentonita de Ancla.

Influencia del tiempo de tratamiento: Como al aumentar el tiempo de tratamiento aumenta la relación sílice-alúmina, y al parecer hay un valor de esta relación óptimo para el cracking, es previsible una activación de la bentonita natural que crezca con el tiempo de tratamiento en condiciones suaves de reacción y una desactivación en condiciones fuertes.

Este efecto, que es general, puede verse por ejemplo en los catalizadores B.A.2.70.5.550 (18,2 %), B.A.5.70.5.550 (25,3 %), B.A.8.70.5.550 (28,4 %) donde se aprecia el aumento de la actividad con el tiempo y en B.A.2.100.5.550 (33,7 %), B.A.5.100.5.550 (46,3 %), B.A.8.100.5.550 (44,7%)

donde se inicia la desactivación. Esta desactivación se manifiesta de una forma clara para B.A.2.100.12.550 (42,4 %), B.A.5.100.12.550 (34,2 %), B.A.8.100.12.550 (26,5 %).

Influencia de la temperatura de tratamiento: Por producir el mismo efecto que el tiempo de tratamiento sobre la disolución de la alúmina, es previsible también una acción activadora al aumentar la temperatura en los tratamientos débiles (pocas horas y ácido de baja concentración) y una desactivación para los tratamientos más intensos.

El aumento de la actividad con la temperatura puede verse en las series B.A.5.40.12.550 (6,6 %), B.A.5.70.12.550 (24,4 %), B.A.5.100.12.550 (34,2 %), y B.A.5.40.20.550 (7,1%) B.A.5.70.20.550 (22,0 %), B.A.5.100.20.550 (35,8 %), y la disminución de la actividad por tratamiento demasiado intenso en las series B.A.8.40.12.550 (7,4 %) B.A.8.70.12.550 - (31,4 %), B.A.8.100.12.550 (26,5 %) , y B.A.8.40.20.550 - (13,4 %), B.A.8.70.20.550 (32,1 %), B.A.8.100.20.550 (20,1%)

Influencia de la concentración de ácido: La influen-cia de la concentración de ácido no puede explicarse por consideraciones tan cimples como la del tiempo y la temperatura de tratamiento, debido a un efecto de desactivación a - temperaturas bajas y medias (en éstas para tiempos cortos de tratamiento), que puede apreciarse en las series B.A. - 2.40.5.550 (23,5 %), B.A.2.40.12.550 (10,7 %) B.A.2.40.20.550 (7,2 %), y B.A.2.70.5.550 (18,2 %), B.A.2.70.12.550 - (15,3 %), B.A. 2.70.20.550 (11,9 %).

A temperaturas medias y tiempos largos de tratamiento aparece una activación B.A.8.70.5.550 (28,4 %), B.A.8.70.12.550 (31,4 %), B.A.8.70.20.550 (32,1 %) que para temperaturas y tiempos elevados se convierte de nuevo en una desactivación: B.A.8.100.5.550 (44,7 %), B.A.8.100.12.550 (26,5%) B.A.8.100.20.550 (20,1 %).

Bentonita de Gador:

Influencia del tiempo de tratamiento: Es análoga a la indicada en la bentonita de Ancla, si bien el efecto de desactivación aparece a concentraciones más bajas. Compárense B.A.2.100.5.550 (33,7 %), B.A.5.100.5.550 (46,3 %), B.A.8.100.5.550 (44,7 %) con B.G.2.100.5.550 (38,4 %), B.G.5.100.5.550 (27,9 %), B.G.8.100.5.550 (16,0 %).

Influencia de la temperatura: Aparece el mismo efecto que en la bentonita de Ancla y análogamente a la influencia del tiempo, la desactivación aparece para concentraciones de ácido más bajas. Compárense B.A.8.40.5.550 (21,5 %), B.A.8.70.5.550 (28,4 %), B.A.8.100.5.550 (44,7 %) con B.G.8.40.5.550 (27,1 %), B.G.8.70.5.550 (34,8 %), B.G.8.100.5.550 (16,0 %).

Influencia de la concentración del ácido: En este caso no aparece la desactivación para los tratamientos débiles: B.G.2.40.5.550 (17,7 %), B.G.2.40.12.550 (25,9 %), B.G.2.40.20.550 (28,9 %), si bien tiene lugar para tratamientos fuertes, como puede verse en la serie B.G.2.70.5.550 (27,3%)

B.G.2.70.12.550 (36,3 %), B.G.2.70.20.550 (33,8 %).

Sub-bentonita de Gador:

Influencia del tiempo de tratamiento: Es análoga a la expuesta para la bentonita de Ancla, aunque el efecto de desactivación se presenta para concentraciones más bajas. Compárense B.A.2.100.5.550 (33,7 %), B.A.5.100.5.550 - (46,3 %), B.A.8.100.5.550 (44,7 %) con S.B.G.2.100.5.550 (75,1 %), S.B.G.5.100.5.550 (57,4 %), S.B.G.8.100.5.550 - (16,7 %). Para concentración de ácido más alta la desactivación es más intensa: S.B.G.2.100.12.550 (67,6 %), S.B.G.5.100.12.550 (8,3 %), S.B.G.8.100.12.550 (7,3 %). También aparece un efecto de desactivación para temperaturas bajas y concentraciones medias y altas: S.B.G.2.40.12.550 (39,8 %) S.B.G.5.40.12.550 (53,4 %), S.B.G.8.40.12.550 (47,8 %) y S.B.G.2.40.20.550 (40,3 %), S.B.G.5.40.20.550 (60,1 %), - S.B.G.8.40.20.550 (54,1 %).

Influencia de la temperatura: Aparece el mismo efecto de desactivación, aunque más intenso, que en la bentonita de Gador y en la bentonita de Ancla. Compárense B.A.8.40.5.550 (21,5 %), B.A.8.70.5.550 (28,4 %), B.A.8.100.5.550 (44,7 %) y B.G.8.40.5.550 (27,1 %), B.G.8.70.5.550 (34,8 %), B.G.8.100.5.550 (16,0 %) con S.B.G.8.40.5.550 (40,8 %), - S.B.G.8.70.5.550 (66,7 %), S.B.G.8.100.5.550 (16,7 %).

Influencia de la concentración de ácido: Como en la -

bentonita de Gador no aparece la desactivación para tratamientos débiles, pero tiene lugar para tratamientos fuertes. Para temperaturas y concentraciones de ácido altas el efecto es más intenso que en la bentonita de Gador.

IV.1.a.- Consideraciones sobre los catalizadores más activos encontrados.-

El estudio de los resultados del ensayo CAT"A", esto es, de la actividad por 200cm^3 de catalizador, nos permite descartar en estas consideraciones la bentonita de Minas de Gador S.A., ya que la actividad máxima conseguida (28,2 % de gasolina para el catalizador B.G.8.40.20.550) es muy baja comparada con los catalizadores industriales y notablemente inferior a las conseguidas con los otros dos tipos de bentonita.

Bentonita de Ancla: En la Tabla I de los Resultados Experimentales vemos que los catalizadores más activos son B.A.2.100.5.550 (39,8 %), B.A.5.100.5.550 (43,6 %), B.A.8.100.5.550 (41,2 %), B.A.8.70.12.550 (38,8 %), B.A.2.100.12.550 (40,6 %), y B.A.8.70.20.550 (38,2 %).

Como puede apreciarse todos los catalizadores corresponden más o menos a una intensidad de tratamiento parecida, ya que puede hacerse con ellos tres grupos: a) tratamientos a concentración de ácido baja o media (éstos con tiempo de tratamiento corto) y alta temperatura; b) trata-

mientos a concentración de ácido elevada y temperatura media; c) tratamientos a concentración media y temperatura elevada (con tiempo de tratamiento corto).

Esto hace suponer que buscando una combinación adecuada de las tres variables pudieran obtenerse catalizadores aún más activos que los obtenidos por nosotros. Sin embargo hay que hacer constar que la actividad de los catalizadores B.A.5.100.5.550 (43,6 %), B.A.8.100.5.550 (41,2 %), y B.A.2.100.12.550 (40,6 %) es del mismo orden de la de los catalizadores industriales.

Sub-bentonita de Gador: En la Tabla III de los Resultados Experimentales vemos que los catalizadores más activos son, S.B.G.8.40.5.550 (44,0 %), S.B.G.2.70.5.550 - (45,2 %), S.B.G.5.70.5.550 (47,2 %), S.B.G.8.70.5.550 - (46,8 %), S.B.G.2.100.5.550 (45,2 %), S.B.G.5.40.12.550 - (44,8 %), S.B.G.8.40.12.550 (45,4 %), S.B.G.2.70.12.550 - (48,4 %), S.B.G.8.70.12.550 (45,2 %), S.B.G.5.40.20.550 - (44,8 %), S.B.G.8.40.20.550 (45,0 %).

Como en el caso de la bentonita de Ancla los catalizadores más activos corresponden a tratamientos comparables en intensidad, aunque más débiles que en el caso de la citada bentonita.

Estos catalizadores que son bastante más activos que los de Ancla tienen una actividad excelente en comparación a los tipos industriales de uso común.

Podemos afirmar que el objetivo primordial de este -

trabajo se ha visto ampliamente cubierto con la obtención de los catalizadores S.B.G.8.70.5.550 (46,8 %), S.B.G. - 5.70.5.550 (47,2 %) y S.B.G.2.70.12.550 (48,4 %). Para estos catalizadores el resto de las magnitudes determinadas por el ensayo CAT"A" se muestran concordantes con su rendimiento en gasolina y los colocan entre los mejores catalizadores actualmente en uso.

La selección final del mejor de entre estos catalizadores habría de hacerse en función de medidas de resistencia al envenenamiento y capacidad de regeneración que, por su duración escapan a las posibilidades de este trabajo.

IV.2.- ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD DESDE UN PUNTO DE VISTA SEMICUANTITATIVO

En esta segunda parte de la Discusión de Resultados trataremos de encontrar una relación entre la actividad catalítica y las propiedades físico-químicas de los catalizadores.

En primer lugar haremos una breve exposición del mecanismo por el que transcurren las reacciones de cracking, y estudiaremos someramente la constitución general de los catalizadores de cracking en relación con sus propiedades físico-químicas y su actuación sobre dichos mecanismos.

A continuación deduciremos una relación teórica, lo más simple posible, entre la actividad y las propiedades físico-químicas del catalizador y comprobaremos su validez con los resultados experimentales, correspondientes a un cierto número de catalizadores escogidos como veremos más adelante.

Finalmente, a la vista de los resultados, haremos una discusión de la fórmula y deduciremos sus posibles límites de validez.

IV.2.a.- Mecanismo de cracking.-

Vamos a resumir a continuación cuáles son las ideas actuales sobre el mecanismo por el que transcurren las reacciones de cracking catalítico y muy brevemente el mecanismo del cracking térmico, por el papel que juega en el primero, como más adelante veremos.

Generalidades.- El cracking de hidrocarburos, tanto catalí

tico como térmico, supone la ruptura de moléculas de gran tamaño para producir otras más pequeñas.

Para conocer los mecanismos por los cuales tienen lugar estas reacciones se intentó en un principio estudiar la distribución de productos de reacción conseguidos en el cracking catalítico y térmico de un gas-oil; pero la complejidad de la mezcla obtenida no permite conocer de cuál de las moléculas originales se derivan los productos de reacción. Sólo se consiguen ciertas relaciones cualitativas, no bien definidas, debido a que una misma molécula puede formarse por distintos mecanismos a través de reacciones principales o secundarias.

En general, se puede decir que el cracking catalítico supone una ruptura acelerada de las uniones C-C comparada con la reacción térmica en las mismas condiciones físicas. Por otra parte como los anillos aromáticos permanecen esencialmente intactos en ambas clases de cracking, las rupturas C-C que han de considerarse son:

- a) alifático-alifático
- b) alifático-alicíclico
- c) alicíclico-alicíclico
- d) alifático-aromático
- e) alicíclico-aromático

Greensfelder y colaboradores (77) han hecho una recopilación de la distribución de productos de reacción en el cracking catalítico y térmico de hidrocarburos puros, que marca la diferencia existente entre ambos, corroborando las teorías existentes. A continuación reproducimos una síntesis de sus resultados más significativos:

Principales características

Hidrocarburos originales	Cracking catalítico	Cracking térmico-
n-Parafinas	Rotura en fragmentos de 3 ó más carbonos. El producto contiene hidrocarburos de 3 a 6 carbonos, bastante ramificados. Pocas α -olefinas normales por debajo de 4 carbonos.	Rotura en fragmentos de 2 carbonos, con gran cantidad de metano e hidrocarburos de 2 carbonos. α -olefinas normales de 4 a n-1 carbonos. Alifáticos no ramificados.
Isoparafinas	Velocidad de cracking superior a las n-parafinas por la presencia de átomos de carbono terciarios.	La velocidad de cracking poco aumentada por la presencia de carbonos terciarios.
Naftenos	Velocidad de cracking parecida a la de las isoparafinas del mismo número de carbonos terciarios. Se forman aromáticos en gran escala por transporte de hidrógeno a hidrocarburos no saturados.	Velocidad de cracking menos que en las parafinas normales. Se forman aromáticos en menor escala por transporte de hidrógeno a hidrocarburos no saturados.
Aromáticos o sustituidos	Poca reacción; condensación a diarilos en pequeña escala.	Poca reacción; condensación a diarilos en pequeña escala.
Aromáticos sustituidos	El grupo alquilo se separa por el enlace contiguo al anillo y aparece como olefina. Velocidad más alta que en las parafinas.	El grupo alquilo se separa dejando 1 ó 2 carbonos unidos al núcleo. Velocidad más baja que en las parafinas.
n-Olefinas	Productos similares a los de las n-parafinas pero más olefínicos.	Productos similares a los de las n-parafinas pero más olefínicos.
Olefinas en general	El transporte de hidrógeno en carbonos terciarios es muy importante. Velocidad más alta que en las parafinas.	El transporte de hidrógeno es menos importante. Velocidad parecida a la de las parafinas.

La ruptura de un enlace C-C puede obedecer solamente a dos modalidades:

a) Partición iónica (ión carbonio), heterolítica, que tiene lugar en el cracking catalítico y se representa electrónicamente por:



b) Radical libre, homolítica, que tiene lugar en el cracking térmico, y se representa electrónicamente por:



Para alcanzar el estado electrónico de energía necesario para producir estas rupturas, se han de cumplir unas condiciones definidas antes del acto de separación de los átomos de carbono en cada uno de los casos. Aunque los detalles de los mecanismos propuestos se desarrollarán más tarde, se puede decir que, fundamentalmente, en el cracking catalítico la reacción esencial intermedia es la formación de una estructura que contiene un átomo menos de hidrógeno que la molécula original para las olefinas y aromáticos sustituidos. Estos compuestos intermedios se representan como iones hidrocarburos por las fórmulas empíricas: $C_n H_{2n+1}^+$ para los alifáticos, $C_n H_{2n-1}^+$ para los naftenos monocíclicos y $C_n H_{2n-5}^+$ para los aromáticos monocíclicos.

En el cracking térmico, por radical libre, el compuesto intermedio contiene, normalmente, un átomo menos de hidrógeno que la molécula original. Por tanto, en ambas clases de sistemas, la estructura del hidrocarburo intermedio contiene siempre un número impar de átomos de hidrógeno. En el cracking catalítico se supone un mecanismo iónico y en el térmico un mecanismo de radical libre. Se verá más tarde que la misma ambigüedad existe en el conocimiento del mecanismo del cracking de aromáticos sustituidos respecto a la naturaleza exacta del compuesto intermedio; esta ambigüedad no afecta, sin embargo, al significado fundamental de los mecanismos propuestos.

Es evidente la existencia de ambos mecanismos fundamentales: cracking iónico, catalizado por ácido, y cracking térmico, vía radicales libres, en ausencia de catalizadores. En el caso del cracking catalítico, las reacciones iónicas postuladas corresponden a un mecanismo inverso del admitido en las reacciones de asociación (polimerización de olefinas, alquilación de aromáticos con olefinas y alquilación de olefinas con isoparafinas) catalizadas por ácido a baja temperatura (0 a 100° C).

Las reacciones catalizadas por ácido a baja temperatura, en todas las cuales tienen participación las olefinas, se han estudiado extensamente y, según la bibliografía (78), sus mecanismos se caracterizan por la creación de iones carbonio como reacción intermedia.

Como hemos indicado, la formación de iones carbonio requiere

la eliminación de un átomo de hidrógeno, por la ruptura de una unión C-H, o la adición de un átomo de hidrógeno para formar una nueva unión C-H. Es de gran importancia para el estudio teórico de estos mecanismos que los datos experimentales acumulados muestren que las uniones C-H terciarias sean más reactivas que las secundarias y éstas más que las primarias en las reacciones de asociación y disociación (cracking) de tipo iónico. En efecto, la reactividades relativas de las uniones C-H terciario a secundario y secundario a primario en el cracking térmico (reacciones de radical libre) son mucho menores. Por esta razón, las estructuras terciarias y secundarias jugarán un papel predominante en los mecanismos de reacción iónica. La relación de reactividad se refleja en los datos deducidos a partir de medidas de espectrometrías de masas de los potenciales aparentes de iones alquilo; comparados con datos termodinámicos apropiados y de energía de disociación de enlaces para hidrocarburos, dan valores de energía para la formación de iones alquilo a partir de sus hidrocarburos de origen, que pueden relacionarse cualitativamente con las reactividades relativas de estructuras de hidrocarburos primarios, secundarios y terciarios en la asociación a baja temperatura y en procesos iónicos de disociación a alta temperatura. Además, las energías de disociación de iones C-H por radicales libres (79, 80) reflejan diferencias de reactividad más bajas en reacciones de cracking térmico por radicales libres para tipos de uniones C-H, de tal modo que existe un claro paralelismo

entre los datos experimentales para el cracking catalítico y térmico y la energética de los mecanismos propuestos.

De las consideraciones energéticas antedichas se puede deducir en general que:

a) A partir de α -olefinas de cadena normal es más fácil obtener un ión carbonio secundario que un primario.

b) La formación de iones carbonio terciario está especialmente favorecida sobre la de iones primarios en el caso de olefinas ramificadas de estructura apropiada.

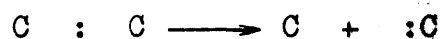
c) Los iones primarios se isomerizan a secundarios o terciarios y los secundarios a terciarios siempre que sea posi - ble.

Puesto que estas diferencias de energía son mucho menos acusadas en las reacciones de radical libre, la influencia de la estructura de la molécula original es generalmente mayor en el cracking catalítico que en el térmico en cuanto a la velocidad de reacción y al mecanismo de descomposición en frag - mentos primarios se refiere. En el cracking catalítico se produce tal número de reagrupaciones de productos olefínicos que el resultado final es una mezcla en equilibrio de los productos resultates de las reacciones de las olefinas y los productos primarios de las reacciones de cracking. Esto implica que la mezcla final de hidrocarburos sea en gran parte indepen - diente de la estructura de las moléculas originales. Así re - sulta que la presencia de grandes cantidades de olefina, producidas en el cracking de cualquiera de los tipos existentes en las mezclas de hidrocarburos que constituyen el petróleo,

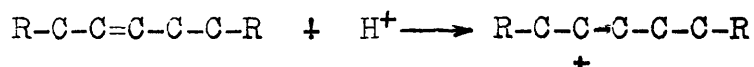
son una reserva de material que puede y debe reaccionar de tal manera que enmascare, por lo menos parcialmente, los efectos de la estructura que implican los primeros pasos de la descomposición. Estas reacciones secundarias en las olefinas están mucho menos acentuadas en los procesos de radicales libres y así ocurre un fenómeno que puede parecer paradójico: que los productos finales del cracking catalítico, especialmente los derivados de fracciones de petróleo, resultan ser menos consecuentes con la estructura original de los hidrocarburos de partida que los productos del cracking térmico.

De todo lo dicho anteriormente, se deduce que los productos finales del cracking catalítico son más estables que los del cracking térmico y por tanto presentarán más inercia a la combustión, lo cual explica que las gasolinas que resultan del primero tengan un índice de octano más alto.

Mecanismo del cracking catalítico.- Con estas consideraciones vamos a estudiar la reacción fundamental del cracking catalítico, es decir, la ruptura de un enlace C-C conforme al mecanismo iónico:



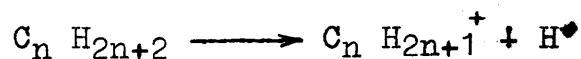
En el caso de las olefinas, en presencia de un catalizador ácido de cracking (1,81), el primer paso consiste en la adición de un protón al doble enlace para formar un ión alquilcarbonio:



El ión formado se escinde a continuación en dos fragmen

tos por el enlace colocado en posición beta respecto al carbono que soporta la carga. Este modo de ruptura es general en los iones carbonio y se conoce con el nombre de "fisión beta". Los dos electrones correspondiente al enlace que se rompe entran a formar parte del carbono terminal de uno de los fragmentos, que se separa en forma de olefina; el carbono terminal del otro fragmento queda, por tanto, cargado positivamente y se convierte en un nuevo ión carbonio que continúa la reacción.

La formación de un ión carbonio a partir de parafinas transcurre de una forma completamente distinta. La estructura intermedia de ión carbonio ha de tener un átomo menos de hidrógeno que la parafina original y ser idéntico al formado a partir de una olefina con el mismo número de átomos de carbono. Sin embargo, no se puede obtener por la simple adición de un protón a un doble enlace; es necesario eliminar un ión H^- de la parafina conforme a la ecuación:



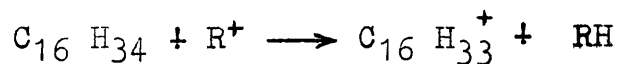
Debido a que energéticamente esta reacción es poco probable si no existe un aceptor con gran avidez por el ión H^- , se supone que transcurre con la ayuda de otro ión carbonio previamente formado según la reacción:



La presencia del ión R^+ se justifica suponiendo que inicialmente se forma una pequeña cantidad de olefina por cracking térmico de parafinas; la olefina formada reacciona rápidamente con el catalizador para dar iones carbonio, R^+ , que inician el transporte de ión H^- y consecuentemente forman nuevos iones carbonio a partir de las parafinas. Este mecanismo ha sido confirmado experimentalmente por Barlett (82) para el caso de parafinas secundarias y naftenos no sustituidos. Beeck (83,84,85,86,79,87), Obland (88) y Hansford (89) han llegado a los mismos resultados para el caso del intercambio hidrógeno-deuterio sobre catalizadores de cadena corta. Esclarecido el mecanismo general de formación de iones carbonio, vamos a ver cómo transcurren las reacciones de cracking a partir de este compuesto intermedio:

Parafinas y olefinas.— El mecanismo es el mismo para ambas, ya que el compuesto intermedio es idéntico. Pondremos como ejemplo el cracking del n-hexadecano que transcurre según las siguientes etapas:

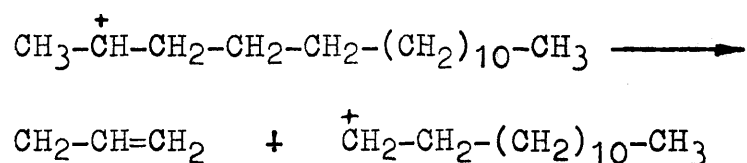
a) El n-hexadecano, $C_{16}H_{34}$, reacciona con un ión carbonio de cadena corta, R^+ , en la superficie del catalizador para dar un ión secundario:



En el caso del n-hexadeceno-1, se formaría un sólo ión carbonio por adición de un protón al doble enlace que ocupa una -

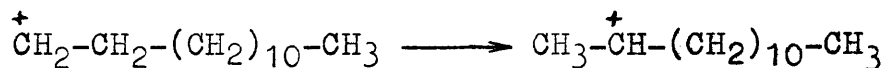
posición fija, pero para el n-hexadecano se formarán siete - formas isómeras del ión hexadecilcarbonio secundario en cantidades análogas, ya que las diferencias de energía entre unas y otras son pequeñas.

b) El ión hexadecilcarbonio secundario se craquiza para dar propeno y un ión tridecilcarbonio primario:



Si se tiene en cuenta, como ya se ha dicho anteriormente, que los iones carbonio secundarios son más estables que los primarios, se llega a la conclusión de que los fragmentos más pequeños de olefina que se obtienen en el cracking han de ser moléculas de propeno, ya que la fisión beta de un ión secundario no puede dar olefinas más pequeñas.

c) El ión tridecilcarbonio primario, producido en el paso anterior, se isomeriza a ión tridecilcarbonio secundario:

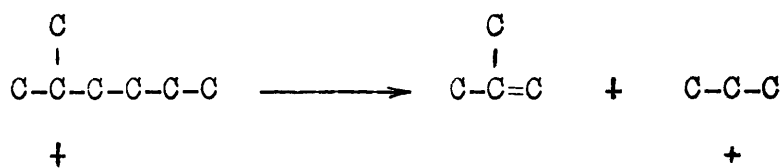


que craquiza análogamente al ión $\text{C}_{16}\text{H}_{33}^+$ según b).

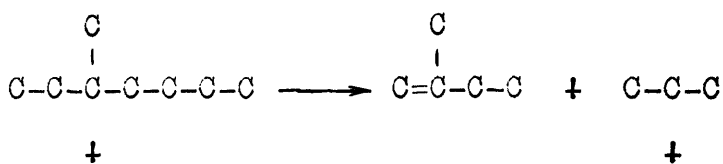
d) El ión decilcarbonio obtenido, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}^+$, repite los pasos b) y c) hasta que se obtiene un ión carbonio tan pequeño que no puede fragmentarse en moléculas de 3 ó más átomos de carbono.

e) En el caso de las parfinas, el ión carbono final (no craquizable por su pequeño tamaño) por transporte de ión H^- , como en el paso a), produce una parafina de cadena corta y un nuevo ión carbono de cadena larga. En el caso de las olefinas el ión carbono final, de cadena corta, puede devolver un protón al catalizador o transferirlo a una olefina de cadena larga, transformándose en ambos casos en una olefina de cadena corta.

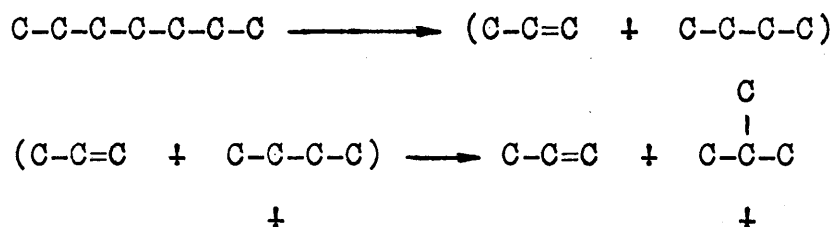
Para mayor sencillez hemos suprimido en la exposición anterior los fenómenos de isomerización que ocurren simultáneamente con el cracking. Hemos visto anteriormente que los iones primarios se isomerizan a secundarios o terciarios y los secundarios a terciarios debido a la energía de formación de cada uno de ellos. Según esto la olefina más pequeña que se puede obtener a partir de un hidrocarburo con un carbono terciario es isobutileno:



Si el carbono del que parte la ramificación está más al interior de la molécula, la olefina más corta que se obtendrá será 2-metilbuteno:



También puede ocurrir que la isomerización sea simultánea con el cracking según la reacción:



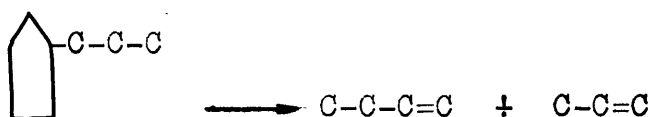
donde los paréntesis indican los componentes de formas sucesivas del complejo activado. De las energías de formación correspondientes a las diversas estructuras, se deduce que la energía engendrada por la isomerización del fragmento iónico es suficiente para la superación de los fragmentos olefínico y iónico. Sin embargo, parece demostrarse experimentalmente que de la ruptura de la cadena normal de un ión carbonio en fragmentos olefínico y iónico (C-C=C y C-C-C-C), puede resultar una recombinación para dar el ión original, mientras que la isomerización del fragmento iónico (C-C-C-C ----- $\begin{array}{c} \text{C} \\ + \end{array}$ C-C-C), llevará consigo, generalmente, una separación permanente de los fragmentos. Esto está de acuerdo con el hecho de que en el cracking catalítico de parafinas a baja temperatura no se obtienen isómeros de la parafina original (90) y sí en el caso del cracking de olefinas en las mismas condiciones (91,92); esto se explica por lo dicho anteriormente y por consideraciones energéticas de formación de iones carbonio a partir de parafinas y olefinas. Recientemente Oblad y colaboradores (93) han demostrado que las parafinas también

se isomerizan pero a temperaturas más altas que las olefinas.

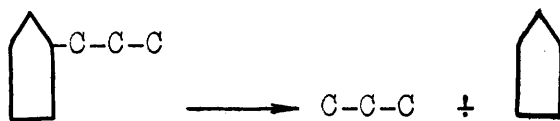
Naftenos.— El cracking de naftenos transcurre del mismo modo que el de parafinas, incluso en lo que concierne a la etapa inicial, ya que ambos tipos de hidrocarburos son saturados. Sin embargo, merecen mención aparte puesto que la mayor parte de los naftenos que constituyen los petróleos son alquilsustituídos y por lo tanto poseen carbonos terciarios. Como se ha demostrado experimentalmente (94,95) los naftenos sustituídos deben craquizarse más rápidamente que las parafinas, puesto que se necesita menos energía para eliminar un ión H^- de un carbono terciario que de un secundario.

Por otra parte los naftenos sustituídos monocíclicos, al poder romperse por la cadena y por el anillo, originan varias combinaciones de productos:

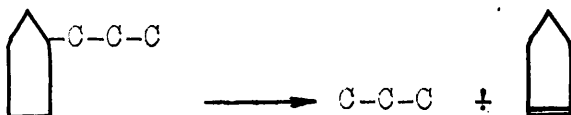
a) Dos olefinas



b) Una olefina y un nafteno:



c) Una parafina y una cicloolefina:



d) Una parafina y un alquencilnafteno:

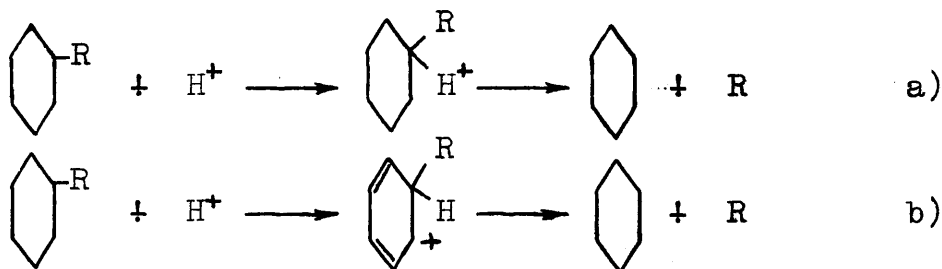


Los productos del cracking de naftenos bicíclicos poli sustituidos son más complejos a causa de la estructura de doble anillo, especialmente si son anillos condensados.

Aromáticos.— El núcleo aromático permanece inerte a la ruptura, de tal modo que la escisión de los enlaces C-C se reduce solamente a los sustituyentes y a los anillos saturados condensados con el núcleo aromático (95). Por tanto podemos presentar como característica fundamental del cracking de aromáticos la pérdida de los sustituyentes en forma de olefinas:

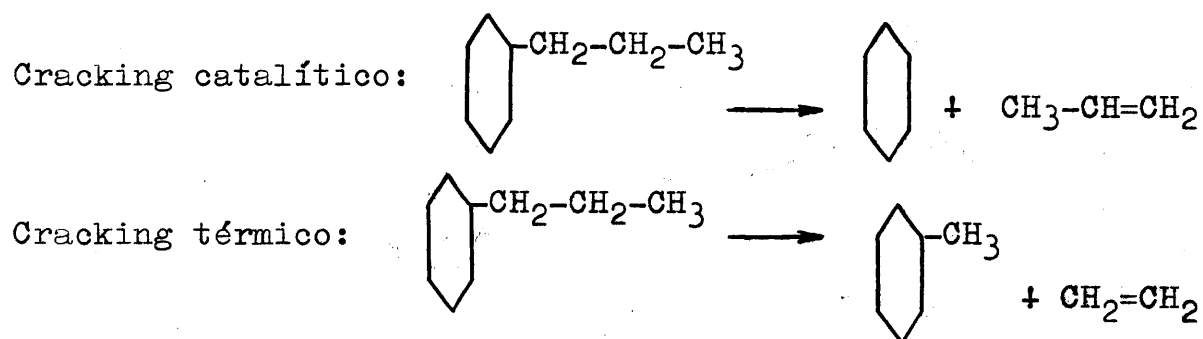


Esta reacción es exactamente la opuesta a la alquilación de aromáticos con olefinas usando catalizadores ácidos Friedel Crafts (94). Las mismas dificultades que en el caso de la alquilación existen en el cracking de aromáticos para explicar su mecanismo. Sin embargo, parece ser que responden a uno de los dos mecanismos siguientes:

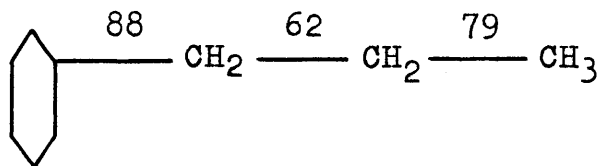


La primera es una reacción bimolecular de desplazamiento iónico y la segunda responde a un mecanismo análogo al cracking de olefinas. No obstante, dada la gran estabilidad del núcleo bencénico, parece poco probable el mecanismo b) que representa un mecanismo típico de hidrocarburos de estructura alifática. La reacción a) es una competición entre un protón y un ión carbonio para la sustitución del núcleo aromático, mientras que la reacción b) presupone la formación de un complejo protón-aromático o catalizador-aromático antes de la ruptura y separación del ión carbonio.

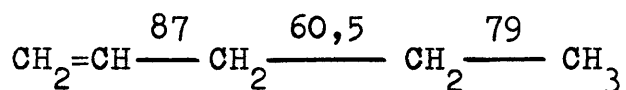
En el caso de los aromáticos se pone de manifiesto la diferencia entre el cracking catalítico y el térmico o, mejor aún, entre el mecanismo iónico y de radical libre. En el caso del n-propilbenceno, por ejemplo, los productos de reacción son:



Szwarc (96) ha calculado las energías de enlace correspondientes a los aromáticos sustituidos y para el caso del n-propilbenceno se tiene la siguiente distribución en Kcal/mol:



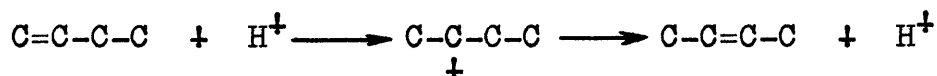
Por lo tanto el cracking térmico del n-propilbenceno consistiría en la eliminación de un átomo de hidrógeno del grupo metilo seguida de fisión beta a radical bencilo y etileno; el radical bencilo ataca a otra molécula de n-propilbenceno para dar tolueno y un nuevo radical. Este mecanismo es análogo al de la separación del radical alilo del vinilpropano cuya distribución energética es la siguiente (96):



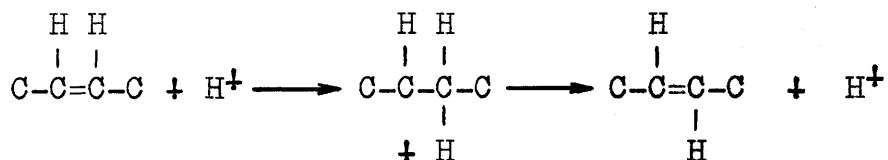
El comportamiento de los aromáticos en el cracking catalítico es totalmente diferente y su mecanismo parece depender de las propiedades electrónicas especiales del anillo benzenico y de la modificación de estas propiedades en presencia de iones fuertemente cargados (iones carbonio, protón), ya que la poca energía de disociación homolítica del enlace beta no tiene influencia perceptible en el cracking catalítico de aromáticos alquilsustituídos (97,98).

Reacciones secundarias.- Al mismo tiempo que las reacciones antes descritas, tienen lugar otras que no llevan consigo la ruptura de enlaces C-C; las reacciones secundarias de cracking. Las principales son:

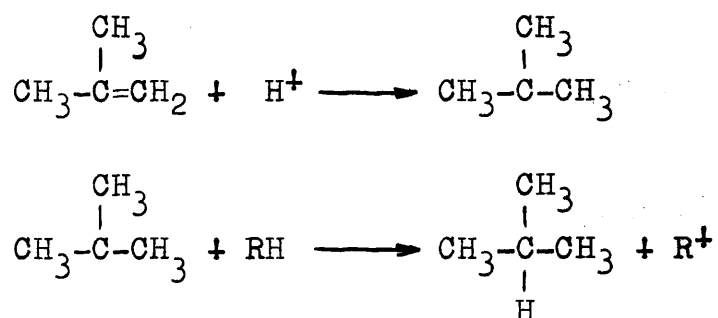
a) Cambio de posición del doble enlace:



b) Isomerización geométrica del doble enlace:



c) Transporte de hidrógeno: Transcurre por un mecanismo análogo al primer paso del cracking de olefinas; captura de un protón por una olefina para dar un ión carbonio, seguida de transporte de ión H^+ de otro hidrocarburo para producir la parafina correspondiente a la olefina original:



El ión carbonio resultante ha de devolver un protón al sistema; según la estructura de R^+ pueden darse los siguientes casos:

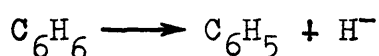
1) Si RH es una parafina de cadena corta, R^+ se romperá en una olefina y un protón.

2) Si RH es una parafina de cadena larga, R^+ se craquizará en olefinas cortas para dar fácilmente un ión carbonio de cadena corta que a su vez se romperá en una olefina y un protón.

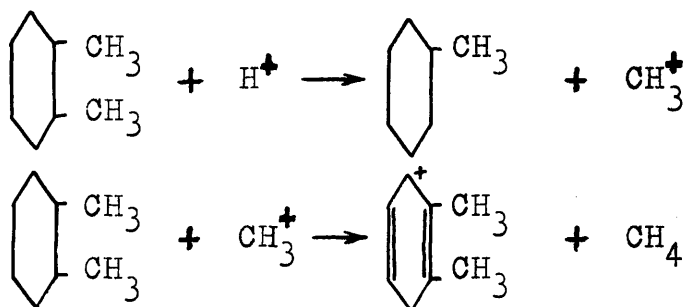
3) Si RH es una olefina, R^+ se rompe en una olefina y un protón.

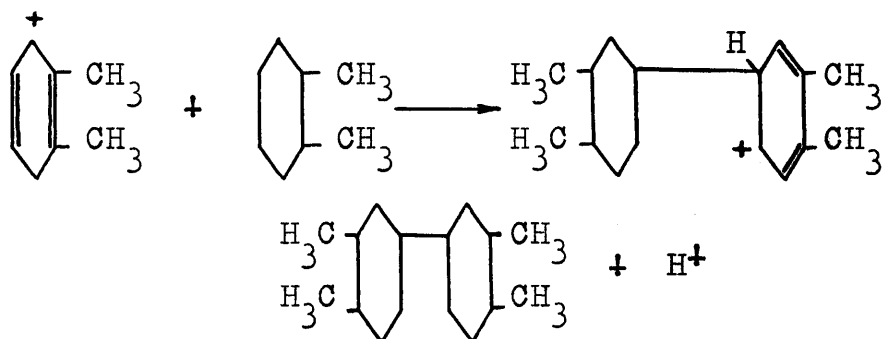
4) Si RH es un nafteno, R^+ se craquizará de una manera análoga a 2) o puede dar lugar a una cicloolefina y un protón, y por repetición de este proceso puede llegar a obtenerse un aromático.

5) En el caso de que RH sea un aromático se ha desarrollado una teoría que explica la condensación de núcleos aromáticos al mismo tiempo que elimina el hidrógeno como metano; la energía necesaria para la formación de un ión carbonio a partir de benceno es de 318 Kcal/mol (99), según la reacción:

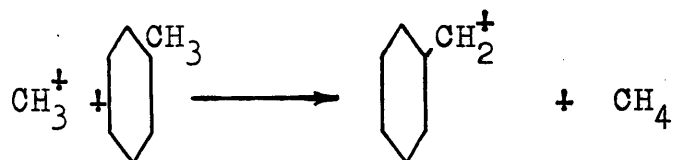


Solamente el ión metil carbonio, CH_3^+ , tiene una afinidad comparable por el ión H^- , 316 Kcal/mol. Por lo tanto, los iones carbonio formados corrientemente en el cracking de olefinas no pueden desplazar al ión H^- para formar un ión bencilcarbonio. Sin embargo, experimentalmente se ha demostrado que en el cracking catalítico tienen lugar condensaciones de núcleos bencénico metilsustituídos y se desprende un gas rico en metano (100). Esto parece explicarse, teniendo en cuenta lo dicho anteriormente, por el siguiente mecanismo.



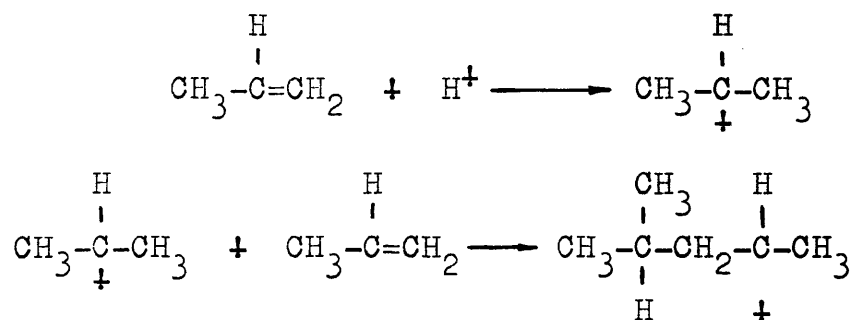


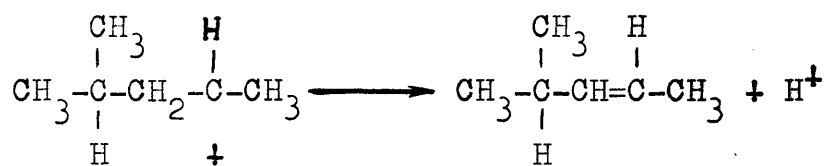
Sin embargo, estudios llevados a cabo por Franklin y Lumpkin (101) sobre energías de formación del ión bencil-carbonio en la relación:



demuestran que no es necesario que el ión metilcarbonio ataque directamente el anillo aromático para la formación de metano. Por lo tanto, el mecanismo propuesto podría no ser el único por el cual transcurren estas reacciones.

d) Polimerización de olefinas.- El paso principal en la polimerización de una olefina es la adición de un ión carbonio, formado en la combinación de un protón y una olefina. El nuevo ión carbonio continúa adicionando monómeros para formar polímeros hasta que la reacción termina por la eliminación del protón. En el caso del propeno sería:





A la temperatura de cracking la polimerización se encuentra termodinámicamente restringida, pues las cadenas la gas, formadas por polimerización de olefinas, deben sufrir una nueva craquización, produciendo al mismo tiempo la isome rización de las olefinas por un fenómeno análogo a la desproporción. Esto ha sido demostrado experimentalmente (98) en la polimerización del buteno-1 a 300°C.

e) Aromatización.- La aromatización puede explicarse, en principio, como una deshidrogenación de naftenos del tipo del ciclohexano. No obstante se ha observado productos aromá ticos en reacciones de cracking de mezclas de olefinas (92), n-butenos (98); de parafinas, n-dodecano y m-hexadecano (90), y de naftenos, metilciclopentano (102).

Parece ser que la aromatización consiste en un conjunto de reacciones secundarias entre las que se encuentran la po limerización y condensación de las olefinas producidas en el cracking seguido de reacciones de isomerización en el anillo, transporte de hidrógeno y reacciones de cracking apropiadas. No se ha encontrado todavía un mecanismo apropiado para la aromatización, debido a que las reacciones antes expuestas proceden en parte en cadena y en parte simultáneamente.

f) Isomerización de cadnea.- Puede ocurrir de dos formas:

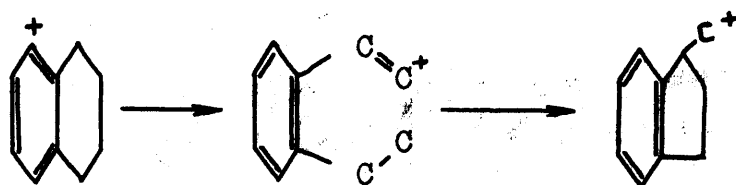
1) Por ruptura de un enlace C-C y unión posterior de uno de los fragmentos a otra molécula de hidrocarburo.

2) Por ruptura de un enlace C-C y unión posterior de uno de los fragmentos a un carbono de la misma molécula original (isomerización intramolecular).

Los experimentos de cracking realizados sobre hidrocarburos puros con átomos de carbono marcados (83,85) muestran que la isomerización de cadena transcurre generalmente por un mecanismo intramolecular; es decir, que las moléculas de los productos están compuestas por los mismos átomos que las originales. Parece ser que los dos fragmentos de la molécula original que se va a isomerizar, permancen durante la reacción el uno junto al otro unidos por sus campos de fuerzas o por el campo creado por el catalizador y que, debido a que la isomerización presupone un cracking incipiente, en muchos casos ambos mecanismos de reacción serán simultáneos.

En general, las parafinas y muchos naftenos craquizan sin isomerización, mientras que las olefinas se isomerizan o craquizan atendiendo a las condiciones de reacción y a su estructura molecular. Los naftenos no saturados y los aromáticos parcialmente hidrogenados se pueden considerar a este respecto como olefinas. Sin embargo, ciertos naftenos policíclicos, debido a su estructura, se isomerizan pasando por una etapa previa de cracking de uno de los anillos y posterior condensación de otro anillo de distinto número de car-

bonos; el caso más estudiado ha sido el de la isomerización del tetrahidronaftaleno a metilindano (103):



Los mecanismos de cracking catalítico, aquí expuestos, están de acuerdo con los resultados obtenidos en el cracking de mezclas de hidrocarburos (104) y de gas-oil (105).

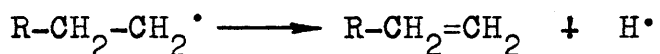
Mecanismo del cracking térmico.— Al hablar de los mecanismos del cracking, hicimos unas consideraciones elementales sobre los fundamentos del cracking térmico y su energética. La teoría general del cracking térmico por radicales libres ha sido desarrollada por Rice y Colaboradores (106, 107, 108); Voge y Good (109) la han aplicado al caso de parafinas de cadena larga, y Greensfelder y colaboradores (76) a los hidrocarburos del petróleo.

Parafinas y olefinas.— Los productos del cracking térmico de parafinas y olefinas no presentan una composición constante, pero se pueden apreciar tres clases de reacciones de tipo general con mecanismo de radicales libres:

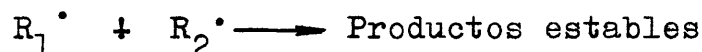
a) Reacciones de transporte de hidrógeno:



b) Reacciones de descomposición térmica:



c) Reacciones de interacción entre radicales:



Naftenos.- Obedecen a los mismos mecanismos que las pa rafinas y olefinas, dando como productos más corrientes:

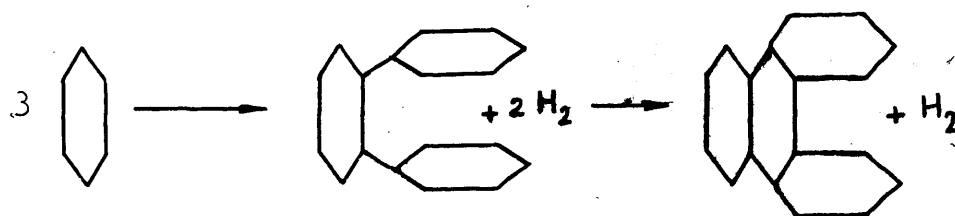
- a) Una olefina, por ruptura del ciclo.
- b) Un nafteno no saturado.
- c) Un nafteno con distintos sustituyentes.

Aromáticos.

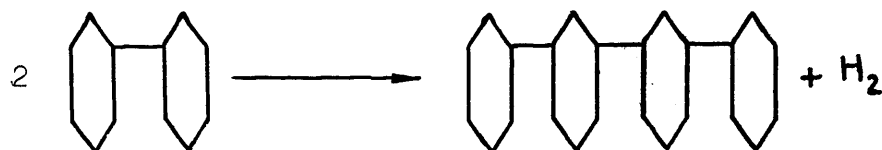
No sustituidos.- El mecanismo del cracking térmico en aromáticos no sustituidos ha sido desarrollado por Sacha-
nen (110). Se basa en la estabilidad de los enlaces C-C
(energía de resonancia del núcleo bencénico) y en la fácil
sustitución de los hidrógenos de los enlaces C-H. El resul-
tado es la condensación de varios núcleos bencénicos forman
do moléculas de gran tamaño y, a temperatura alta productos
resinosos. La reacción característica es la separación de
un átomo de hidrógeno del núcleo y la condensación posterior
de los radicales resultantes. Los casos más estudiados han
sido:

- a) Benceno: Condensación de anillos bencénicos a

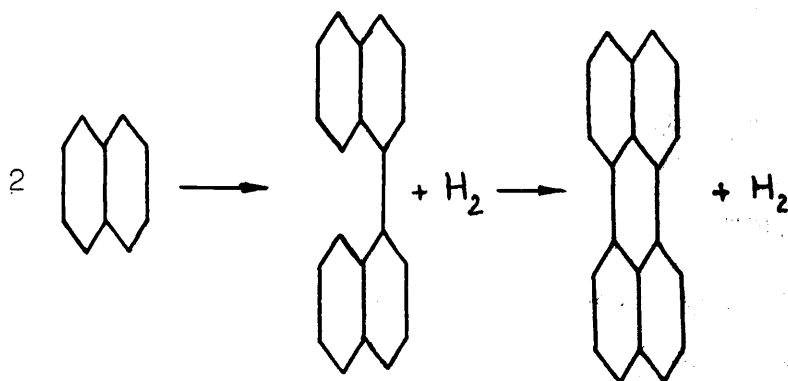
trifenileno (111):



b) Bifenilo: Condensación a 4-4'-difenilbifenilo (112):

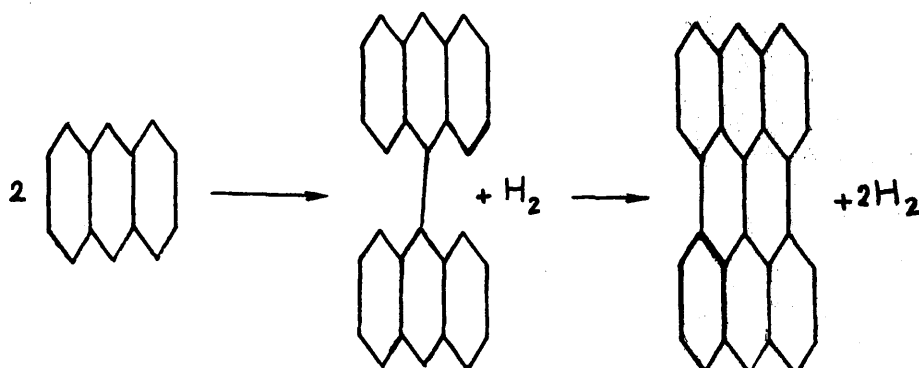


c) Naftaleno: Condensación a perileno (113):



d) Antreceno: Condensación a 9-9'-biantrilo y probable-

mente a meso-naftodiantreno (112):



Sustituídos.- El comportamiento térmico de aromáticos alquilsustituídos obedece a un conjunto muy variado de reacciones, que dependen de la temperatura, presión, presencia de hidrógeno o de hidrocarburos aromáticos distintos del que se considera (que pueden actuar como aceptores de hidrógeno), además de olefinas y otros productos de descomposición. Todo esto hace que no exista un cuerpo de doctrina respecto a su mecanismo. No obstante, las reacciones por las que transcurre el cracking térmico en este caso, se pueden agrupar en las siguientes clases, no completamente diferenciadas.

- a) Desalquilación del núcleo aromático (114,115)
- b) Cracking en la cadena alifática (116)
- c) Deshidrogenación en la cadena alifática (117)
- d) Reacciones de condensación (118)
- e) Isomerización de alquilaromáticos (119)
- f) Desproporción de grupos metilo entre aromáticos (120)

Nafteno-aromático.- El mecanismo es enteramente análogo

al de aromáticos alquilsustituídos.

Si el anillo nafténico está unido al núcleo aromático por enlaces simples, se obtiene una ruptura del enlace entre ambos núcleos para dar un aromático y un nafteno no saturado.

Cuando el anillo nafténico está condensado con el aromático tienen lugar varias reacciones:

- a) Ruptura del anillo nafténico formando derivados aromáticos.
- b) Deshidrogenación del anillo nafténico a aromático.
- c) Reacciones de condensación.

De todos estos mecanismos se deduce que el cracking térmico es un proceso no catalítico. Sin embargo, parece que una parte de las moléculas del reactante pierde o gana hidrógeno en la pared del espacio de reacción, que juega el papel de un catalizador en la producción de radicales libres. La distinción entre cracking catalítico y térmico estriba en que para el primero es necesaria la presencia de catalizadores ácidos o iónicos, mientras que para el segundo no son necesarios catalizadores, o, por lo menos, los agentes que juegan este papel no tienen estructuras iónicas. El cracking térmico sobre carbón vegetal (1), es un ejemplo de cracking de radical libre acelerado o "catalizado". Veremos más adelante cómo influye este efecto de superficie sobre el cracking catalítico.

IV.2.B.- Estructura de los catalizadores y su influencia en los mecanismos de cracking.

Al hablar del cracking catalítico hemos dicho que la formación de iones carbonio exige la existencia de un catalizador capaz de ceder protones, es decir, un catalizador ácido. Ya se había comprobado experimentalmente que los catalizadores de cracking respondían como ácidos a un cierto número de ensayos: desprendimiento de carbónico de una solución de carbonato, neutralización de bases, reacción con amoníaco y bases nitrogenadas en fase vapor, reacción con el reactivo de Zerewitinoff, etc.

Para dilucidar cómo la estructura del catalizador puede originar dicha acidez, Milliken et al. (121) estudiaron varios catalizadores sílica-alúmina sintéticos. La estructura de los ácidos complejos posibles en un sistema sílice-alúmina fue desarrollada por Pauling (122). De acuerdo con esta teoría la sustitución isomorfa de un ión positivo por otro de diferente valencia, da como resultado la aparición de una carga en la lámina cristalina. Por lo tanto, si un ión aluminio se sustituye por un ión silicio en una estructura de sílice de número de coordinación cuatro, se tendrá una deficiencia de una unidad positiva de carga por cada ión aluminio sustituido. Muchas de estas estructuras sílice-alúmina existen en la naturaleza (zeolitas naturales, montmorillonitas, feldespatos, etc.) y en todos los casos la carga negativa inducida está satisfecha por la presencia de

un ión positivo en la proximidad del punto de sustitución. El tratamiento ácido de activación a que sometemos las bentonitas no consiste mas que en sustituir estos iones positivos (Na^+ , Ca^{++} , Mg^{++} , K^+ , etc.) por iones H^+ ; por lo tanto el estudio realizado sobre los catalizadores sílice-alúmina sintéticos puede aplicarse, en general, a nuestro caso de las bentonitas.

Inicialmente se llegó a la conclusión experimental de que los geles sílice-alúmina calcinados eran una mezcla amorfa de sílice y alúmina y que las propiedades del catalizador debían obedecer a la interacción entre ambos óxidos en la interfase sólido-sólido. Por tanto, el primer paso fue aclarar las propiedades individuales de cada uno de los óxidos.

La alúmina es una sustancia anfótera que puede actuar como ácido o como base según el medio en que se encuentre. En las condiciones en que la alúmina actúa como ácido, el aluminio tiene de número de coordinación 4; p.e., los aluminatos sódico y potásico son estructuras cíclicas de seis tetraedros de aluminio que encierran un ión sodio o potasio (123); sin embargo, en solución no estabilizada tienden a descomponerse en bayerita e hidróxido sódico (124). Las formas de alúmina estables a baja temperatura son generalmente bohemita, bayerita e hidrargillita. En estas sustancias el ión aluminio tiene de número de coordinación 6, manteniendo iones de valencia con seis oxígenos. Las variadas

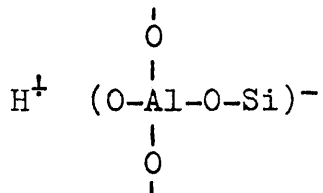
formas cristalinas de la alúmina son el resultado de la propiedad del ión aluminio de existir con dos números de coor-dinación 4 y 6, lo cual se debe a su pequeño radio iónico ($1,5 \overset{\circ}{\text{Å}}$) que le permite situarse en el interior de paquetes de 4 y 6 oxígenos. La γ -alúmina, cuya estructura no es totalmente conocida, es un complejo cristalino probablemente formado por iones aluminio coordinados de ambas formas y combinados con agua en forma de OH^- . La γ -alúmina pierde agua por calcinación y a 1000°C se transforma totalmente en

α -alúmina. La γ -alúmina es estable entre 400 y 700°C y es la forma más interesante desde el punto de vista de los catalizadores de cracking.

La sílice existe en cuatro modificaciones principales: cuarzo, tridimita, cristobalita y vítrea. En todas estas formas el ión silíceo tiene de índice de coordinación 4 y se diferencian unas de otras por las distintas posiciones del tetraedro elemental. De todas ellas las más importantes para nosotros son la cristobalita y la sílice vítrea. La cristobalita, que según parece es la que se presenta en mayor proporción en el gel de sílice, tiene la misma estructura que el aluminio potásico sin ión potasio en el centro del tetraedro de aluminio y por tanto la influencia de la sílice sobre el hábito del cristal de alúmina es probablemente grande.

Los catalizadores presentan una interposición de iones de aluminio y silicio, producida por la condensación de los

hidróxilos existentes en la superficie entre las partículas de sílice y alúmina. La estructura tetraédrica de la sílice, al ser extremadamente estable, tendrá influencia sobre la coordinación de los oxígenos respecto al ión aluminio. Si hay presentes bases, estabilizarán al aluminio en el número de coordinación 4 ó estructura de aluminato. Pero si se cambian los iones estabilizantes por ión H^+ se obtiene un catalizador que es estable sólo a temperaturas bajas; al aumentar la temperatura la estructura de aluminato de hidronio de número de coordinación 4, cambia a estructura de hidrargillita de número de coordinación 6 y pierde sus propiedades ácidas (125). Es decir, el poder estabilizante de la sílice para mantener a la alúmina en el número de coordinación 4, no es suficiente en el caso de que el ión positivo sea un protón. Los catalizadores sílice-alúmina usados en el cracking están invariablemente sujetos a temperaturas de 500°C, a la cual la estructura de aluminato debe hacerse transformado en hidrargillita y haber perdido todas sus propiedades ácidas; por este camino se llega a la conclusión de que el ácido



en un catalizador activo, como proponen Thomas (125) y Tamele (127), no puede estar presente en cantidades suficientes para explicar la actividad de estos catalizadores.

Para soslayar esta dificultad se supone que en todos los

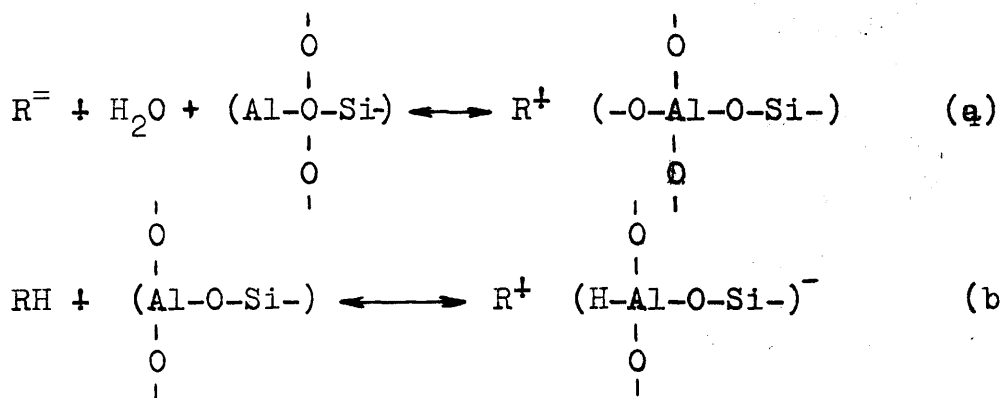
casos la reacción de una "base" con el catalizador sílice-alúmina lleva consigo la creación instantánea del "ácido" requerido. Los iones aluminio, que comparten oxígenos con la sílice, al encontrarse en estado de máxima deformación por fuerzas electrostáticas, serán los primeros en reaccionar con las bases. El resultado es la formación de alúmina con número de coordinación 4 por el cambio de un oxígeno o grupo hidroxilo de la estructura de γ -alúmina. La cantidad de ácido formada dependerá de la fuerza como base de cada base en particular. Por lo tanto, la medida de la acidez de un catalizador a la temperatura de cracking o ambiente con una base determinada, no nos da la acidez que actúa realmente en el cracking de una sustancia distinta a la que se ha empleado para la valoración.

En resumen, se puede decir que la alúmina por sí sola no forma estructura de aluminato (forma ácida) si no es con bases fuertes, pero es incapaz de hacerlo con bases débiles. Al añadirse sílice, la estructura estabilizante de ésta, hace que pueda tomar estructura de aluminato aun con bases débiles, pero no con hidrogeniones, de tal modo que el paso de la alúmina de número de coordinación 4 a 6 o viceversa es una reacción reversible, condición indispensable para ser catalizador.

El mecanismo del cracking catalítico, expuesto anteriormente, lo explicábamos suponiendo que el catalizador suministra los protones necesarios para la formación de iones

carbonio; ahora acabamos de ver que tales protones no existen en el catalizador a la temperatura del cracking. Para reconciliar estas diferencias se ha propuesto una nueva teoría según la cual no es necesaria la presencia de un ácido fuerte tipo Brönsted para la formación de iones carbonio; sólo es necesario que el catalizador sea capaz de formar iones carbonio estables. En las reacciones en que toman parte catalizadores Friedel-Crafts, haluros de aluminio y trifluoruro de boro, no se forman ácidos Brönsted estables pero aparecen iones carbonio estables en presencia de ciertos co-catalizadores o sustratos. La formación de iones carbonio a partir de olefinas y aromáticos requiere un protón disponible; éste es el suministrado por el co-catalizador. En el caso sílice-alúmina, los iones carbonio estables (o complejos polarizados) son creados mediante cambios estructurales en el catalizador por la presencia del sustrato. De este modo el sustrato es responsable de la creación de un agente activo y, asimismo, el catalizador debe ser capaz de experimentar cambios estructurales en orden a acomodarse al sustrato. Los puntos predispuestos a reaccionar con el sustrato son los centros activos del catalizador y consisten, al parecer, en iones aluminio en la proximidad de tetraedros de sílice. Estos iones aluminio, estratégicamente colocados, están predispuestos, por inducción de la sílice, a cambiar de número de coordinación y necesitan sólo bases débiles para estabilizarse en la forma ácida. Tal cambio de

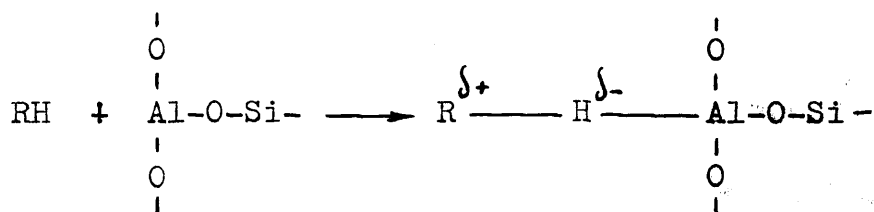
coordinación, inducida por la sílice y el sustrato, se representa por las dos reacciones reversibles siguientes (128,129, 130):



La reversibilidad de los ácidos Brönsted queda demostrada en la reacción a) por la necesidad de un sustrato básico para la estabilidad. El agua puede proceder del catalizador donde existe como parte constitucional en forma de grupos hidroxilos. Estas reacciones pueden tener lugar en sustancias cristalinas, y por tanto, estos cambios pueden ocurrir en sustancias microcristalinas cerca de un punto activo.

De este modo queda indicado cómo puede formarse complejos de iones carbonio por efecto del catalizador sin la existencia de un ácido fuerte. Además el mecanismo que expusimos para el cracking catalítico es en realidad un caso límite, pues aunque existe una fuerte evidencia sobre la existencia del ión carbonio, tal ión existe en íntima asociación sólo con el catalizador. Los iones son el producto de la interacción entre el sustrato y el catalizador y, por tanto, deben tener un fuerte efecto sobre el carácter electrónico

de ambos y sobre su comportamiento químico mutuo. En todo caso la molécula sólo necesita experimentar la distorsión electrónica necesaria para rebajar su energía de activación hasta un punto que haga posible la reacción; según Milliken (121) ni siquiera es necesario que el complejo intermedio presente una polaridad tan marcada como la representada en la ecuación (b) sino que basta con una polaridad aun menor que podría representarse según la reacción:



Existen dos factores que conciernen al catalizador y que no son bien conocidos: el transporte de protón y el de ión H^- . Ambos son importantes en las reacciones que se han propuesto para explicar la química del cracking catalítico. Se piensa que el transporte de protones puede ocurrir sobre la superficie del catalizador por cambios estructurales mínimos en la γ -alúmina. El catalizador, al ser una malla de iones oxígeno, puede acomodarse y transferir protones de una manera parecida al agua. Para el ión H^- se piensa que puede acomodarse como se ha presentado en la reacción (b). El ión aluminio con número de coordinación 6, es un ácido potencial de Lewis; los hidrocarburos, al ser bases débiles de Lewis, son capaces de formar complejos polares con el catalizador, a través de un cambio de coordinación similar al

del ión aluminio; en este caso el complejo no lleva consigo "agua". Los ácidos Lewis juegan, probablemente, un importante papel en la alquilación e isomerización de parafinas sobre otros catalizadores $(\text{FH})_x$, SO_4H_2 , y Al_2X_6 ; todos estos catalizadores poseen ácidos potenciales Lewis: FH , SO_3 , monómero AlX_3 . La forma por la cual el catalizador efectúa el transporte de protón y de ión H^- , no se ha podido dilucidar por no conocerse con exactitud la estructura de la γ -alúmina.

La reversibilidad de las reacciones (a) y (b) sería de suficiente fuerza para apoyar los conceptos expuestos. La habilidad del catalizador para reaccionar reversiblemente con el sustrato formando complejos polares, es esencial para la actividad catalítica y en caso contrario no sería un catalizador. Si se considera la estabilidad relativa de los iones carbonio primario, secundario y terciario, el hecho de la isomerización de un ión carbonio primario a uno terciario, daría como resultado la formación de un complejo más fuerte que el que existía al principio; por ello el complejo modificado sería más difícil de desorber. La tendencia del aluminio a volver a su configuración con número de coordinación 6, es quien suministra la energía necesaria para la desorción. Las sustancias que al reaccionar forman complejos más fuertes que el sustrato, actuarán como venenos de la reacción. Tales sustancias como el amoníaco, bases nitrogenadas, iones de metales alcalinos, etc., retienen a la

temperatura de cracking, todos los iones aluminio útiles en la forma de número de coordinación 4 y, por tanto, actúan como veneno de la reacción.

Por otra parte los catalizadores de cracking presentan, en general, una superficie específica bastante grande. Al hablar del cracking térmico dijimos que, aunque se consideraba como un proceso no catalítico, estaba ~~aceletado~~ o "catalizado" por ciertos agentes, uno de los cuales era la pared del reactor. En este caso la superficie del reactor se ve umentada considerablemente por la superficie propia del catalizador.

Existe suficiente evidencia experimental para creer que el efecto de la superficie juega un papel de cierta importancía. Norrish y colaboradores (131,132) han estudiado este efecto para el caso de la deshidrogenación del metanol; Beaty ~~1~~133) en el caso de la oxidación del n-heptano, y Taylor y colaboradores (134) para la oxidación del pentano; Day y Rease (135) han estudiado el efecto de la naturaleza de la superficie sobre la reacción y finalmente Milliken y colaboradores (136) han obtenido una conversión del 5 al 10% de gasolina a partir del gas-oil sobre gel de sílice, lo cual puede deberse a efectos de superficie, ya que la sílice no paréce pueda presentar el tipo de acidez necesario para el cracking catalítico.

Como dijimos al hablar de los mecanismos del cracking, para conseguir la fragmentación de una molécula por un enlace C-C, es necesario alcanzar un determinado estado de energía, que se puede lograr por un aumento de la temperatura de

reacción, por una débil distorsión electrónica dentro de la misma molécula o por ambos efectos combinados. Según esto, parece ser que la superficie actúa en el cracking catalítico de tres formas diferentes:

a) Si la molécula ha alcanzado en el espacio del reactor no ocupado por el catalizador la energía necesaria para escindirse en radicales, estos han de reagruparse para formar los productos finales; este reagrupamiento es más fácil sobre una superficie adsorbente por existir en ella una mayor concentración de reactantes debido a la adsorción y por crear dicha adsorción una distorsión electrónica que facilitaría el reagrupamiento. Es decir, en este caso la superficie actuaría como "punto de reunión" de los reactantes y como agente activador de la reacción.

b) La molécula ha alcanzado en el espacio del reactor no ocupado por el catalizador una energía que no es suficiente para escindirse en radicales en estado normal, pero que sí lo es al provocarse en ella la distorsión electrónica subsiguiente a su adsorción sobre la superficie. Los radicales formados siguen el proceso indicado en el apartado a). En este caso la superficie actúa como agente activador de la reacción.

c) La escisión de una molécula en radicales y su posterior reagrupamiento para formar los productos finales pueden ser reacciones endotérmicas o exotérmicas. El transporte de energía o calor sobrante de una reacción exotérmica a una endotérmica aceleraría la velocidad de reacción total. La

superficie en este caso podría actuar como aceptor-donador de energía sobrante, es decir, jugaría el papel de vehículo de transporte de energía.

Estos mecanismos de actuación no han sido confirmados experimentalmente, pero parecen los más probables a la vista de los escasos y poco precisos resultados experimentales de que se dispone.

IV.2.c.-Deducción de una posible fórmula para la actividad.-

Combinando los conocimientos sobre estructura de los catalizadores, los posibles mecanismos aceptados para el cracking y el proceso dentro del reactor, creemos posible obtener una fórmula que relacione en primera aproximación la actividad catalítica con las propiedades físico-químicas del catalizador.

El proceso de cracking en el reactor viene afectado por las siguientes variables:

- a) Temperatura
- b) Presión
- c) Tiempo de contacto del gas-oil (velocidad espacial)
- d) Tiempo de contacto del catalizador (reacción catalí zador-gas-oil)
- e) Naturaleza del catalizador
- f) Naturaleza del gas-oil

En nuestro caso todos estos factores son constantes a excepción de la naturaleza del catalizador, como es lógico

pues se trata de un aparato para ensayo de catalizadores - donde el resto de las variables han de tener siempre el mismo valor. Por tanto, en principio, la actividad ha de ser - función unívoca de las propiedades y de la geometría del catalizador.

Partiendo de esta base, algunos autores han tratado de relacionar la actividad con las propiedades del catalizador; Unos con la superficie específica (136) con resultados francamente inadmisibles t otros con la acidez. Entre estos últimos merecen especial atención los resultados obtenidos por medida de la acidez del catalizador con quinoleína en fase vapor a la temperatura de cracking y comparación con la actividad; han conseguido una proporcionalidad sujeta a ciertas restricciones pues la quinoleína adsorbida no es, en - realidad, una medida de la acidez, debido a que existe adsorción física en la superficie del catalizador y, por lo - tanto es necesario hacer una corrección a partir de datos de adsorción de nitrógeno a la temperatura de aire líquido y extrapolarlos a la temperatura de cracking. Los mismos autores (137) admiten que esta corrección es bastante arbitraria. - Otros autores han intentado también establecer una relación entre actividad y acidez del catalizador, pero con resultados poco satisfactorios.

Nosotros vamos, en primer lugar, a ver cómo transcurre fenomenológicamente el cracking y de ello tratar de deducir la relación que puede existir entre actividad catalítica y

propiedades del catalizador. Para ello dividiremos el proceso total en varios procesos simples que transcurren simultáneamente:

a) El vapor de gas-oil, en el espacio de la cámara no ocupado por el catalizador y en el precalentador, sufre cracking térmico en pequeña escala, pues la temperatura del cracking catalítico es muy baja para que las moléculas adquieran la energía necesaria para escindirse en radicales. El valor de la actividad que se obtiene de este proceso se puede deducir del ensayo en blanco, con el aparato sin catalizador; - así se obtiene un rendimiento del 9%, una parte de la cual - se debe a que el gas-oil original se destila según las normas A.S.T.M. para gas-oil y este mismo gas-oil destilado en la - columna del CAT"A" da un 5% de cabezas, es decir, el rendimiento en gasolina debido al cracking térmico en el espacio vacío del reactor y en el precalentador es del 4%. Tanto uno como otro no son debidos al efecto del catalizador y por lo tanto no los tendremos en cuenta. Así, la actividad con que nosotros trabajamos es la actividad real que como fácilmente se deduce es la actividad CAT"A" menos 9 unidades. No obstante, los productos que se obtienen de este proceso pueden no ser los típicos del cracking térmico, pues al ser estos menos estables que los del cracking catalítico se transformarán en productos catalíticos si tienen ocasión de entrar en reacción con los centros activos del catalizador.

b) El vapor de gas-oil se adsorbe en la superficie del

catalizador no ocupada por centros catalíticamente activos y sufre cracking térmico, como explicamos al hablar del efecto de la superficie del catalizador sobre los procesos de cracking, dando principalmente olefinas. Las olefinas producidas pueden aparecer como producto final del cracking o reaccionar con centros activos, donde adicionan un protón transformándose en iones carbonio, que se escinden iónicamente dando, finalmente, productos típicos del cracking catalítico. Esta transformación, o reacción sucesiva de los productos del cracking térmico con los centros activos, es de mucha mayor extensión que en el caso a), puesto que la adición de un protón a un doble enlace es mucho más fácil y rápida que la transformación de los productos saturados que se producen en a), relativamente estables frente al catalizador de cracking.

La velocidad de reacción en el cracking térmico sobre la superficie del catalizador ha de depender de la naturaleza y del área de dicha superficie. En primera aproximación, suponemos que la naturaleza de la superficie es la misma, por lo menos en los catalizadores que proceden de una misma bentonita original, ya que la origina la sílice libre y amorfa que resulta del tratamiento ácido. Por lo tanto, la velocidad de reacción ha de ser proporcional al área de la superficie medida por adsorción física, en nuestro caso por el método B.E.T., ya que la adsorción de las moléculas de gas-oil crea en ellas una distorsión capaz de escindir las en radicales por efecto de fuerzas de Van der Waals o intermedias entre las de Van der Waals y las de tipo de enlace químico.

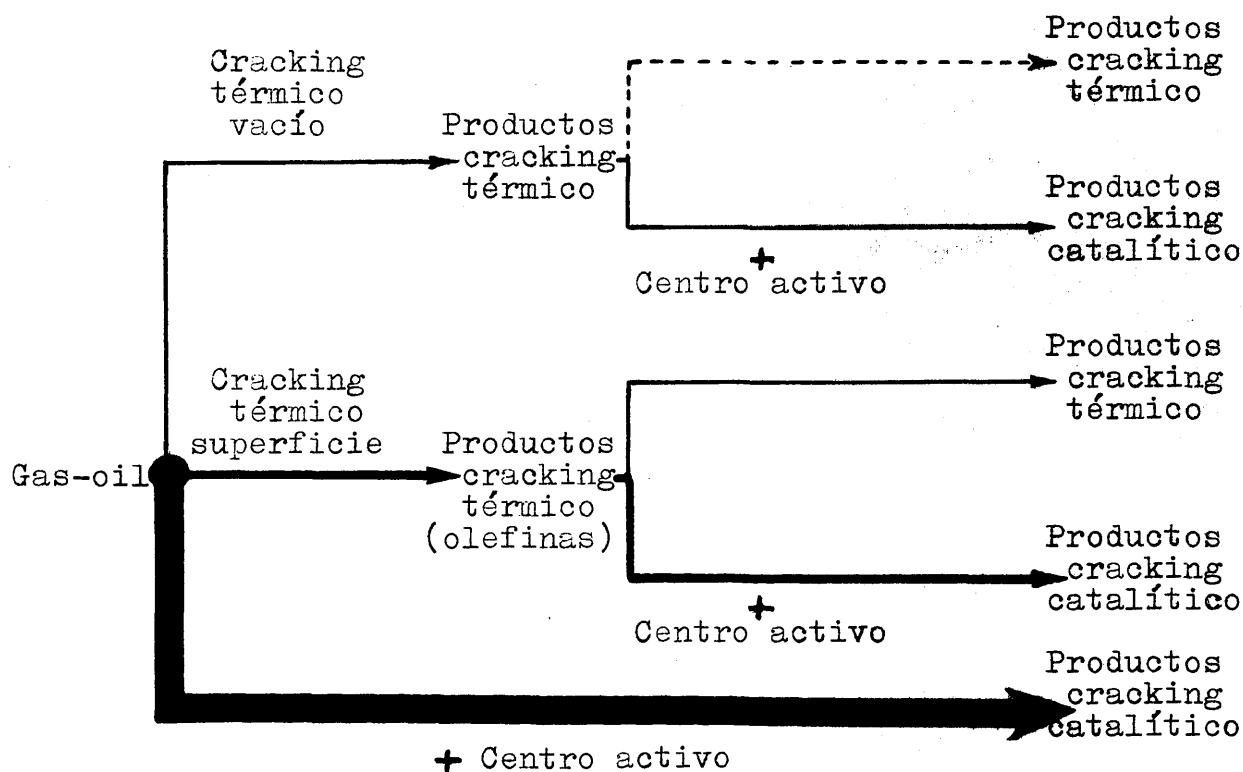
c) El vapor de gas-oil reacciona con un centro catalíticamente activo, centro ácido en la acepción descrita al hablar de la estructura de los catalizadores de cracking, y se craquiza según los mecanismos de cracking catalítico ya expuestos. Entran también en este proceso parte de los productos de reacción del cracking térmico de los apartados a) y b). Por tratarse de reacciones iónicas la velocidad es prácticamente instantánea, de tal modo que la mayor parte del gas-oil craquiza según este proceso.

La velocidad de reacción será proporcional a la naturaleza y al número total de centros ácidos del catalizador. Para mayor simplicidad suponemos que todos los centros ácidos son de la misma naturaleza para catalizadores procedentes de la misma bentonita original, y en la discusión final veremos a qué conclusiones se llega con esta suposición. Por tanto, suponemos que la velocidad de reacción es proporcional al número total de centros ácidos.

Nosotros hemos medido estos centros ácidos por valoración con bencilamina en medio bencénico seco, después de un calentamiento del catalizador a la temperatura del cracking (430° C). Todos los autores están conformes en que la acidez medida a la temperatura ambiente no es la misma que actúa a la temperatura de cracking; sin embargo, parece lógico pensar que sea proporcional a ella, ya que la estructura del catalizador que origina protones valorables con una base a la temperatura ordinaria, ha de actuar sobre las moléculas de -

gas-oil a la temperatura de cracking con fuerzas en cierto modo proporcionales a las que crearon los protones valorables, por lo menos en catalizadores de una estructura definida o procedentes del mismo material original. Es decir, suponemos que los valores de la acidez medidos representan una acidez relativa, dentro de la misma familia de catalizadores, proporcional a la que tienen a la temperatura de cracking. En la discusión final veremos a qué conclusiones se llega con esta suposición.

A continuación, para mejor comprensión de los procesos presentados en los tres apartados anteriores, vamos a representar un esquema general del proceso total. La importancia de cada uno de los procesos parciales en cuanto a rendimiento viene representada cualitativamente por el distinto espesor del trazo:



d) En todos los procesos de catálisis heterogénea tiene gran importancia la difusión. Las moléculas del reactante, para reaccionar necesitan alcanzar la superficie interna del catalizador, de tal modo que la velocidad de reacción depende de tres procesos sucesivos principales: difusión de los reactantes hasta la superficie del catalizador, reacción con el centro activo y difusión para abandonar el catalizador. Hasta ahora hemos considerado solamente la velocidad de reacción con el centro activo, pero en el caso en que la difusión sea muy lenta puede ocurrir que la velocidad de difusión controle el proceso total, y por lo tanto puede influir considerablemente en la actividad de un determinado catalizador.

La difusión depende, principalmente de la sección a través de la que se ha de difundir el fluido y del tamaño de sus moléculas. Los catalizadores son, en general, sólidos muy porosos, sobre todo en el caso de catalizadores sílice-alúmina (138,140), y es posible conocer y medir la distribución de su tamaño de poro, es decir, la sección a través de la que se han de difundir los reactantes. No ocurre lo mismo con las moléculas del reactante, pues un gas-oil es una mezcla de componentes de distribución muy compleja, difícil de conocer. Por lo tanto, es imposible hacer un tratamiento teórico de la difusión, pues se empieza por no conocer el valor de las variables que influyen en ella. Un estudio cualitativo del fenómeno nos llevaría a la conclusión de que la superficie correspondiente a poros de gran diámetro actuaría casi a pleno

rendimiento, el efecto de la difusión sería mínimo; en los -
poros de tamaño mediano, la velocidad de reacción estaría dis-
minuída por ser controlante la velocidad de difusión; en fin,
en los de tamaño pequeño la velocidad sería nula por imposibi-
lidad de difundirse las moléculas de reactante a través de -
ello. Desde este punto de vista el problema presenta un aspec-
to tambien difícilmente tratable pues no se puede especificar
hasta qué tamaño de poro ocurre uno y otro fenómeno. Para sos-
layar esta dificultad hemos supuesto que existe un determinado
tamaño de poro por encima del cual, categóricamente, actúa el
catalizador plenamente, es decir, como si solo existiese difu-
sión del medio flúido a una superficie plana, y por debajo -
de este tamaño de poro el catalizador no actuara en absoluto.

Fundándonos en esta suposición introduciremos en la fór-
mula el efecto de la difusión del reactante como un coefi- -
ciente de corrección, deducido de la distribución de tamaño
de poro como más adelante veremos, que afecta a la acidez -
y a la superficie del catalizador. Este coeficiente de co- -
rrección, como es lógico, ha de ser el mismo para la super -
ficie que para la acidez, ya que los centros ácidos están -
distribuídos sobre la superficie.

De estas consideraciones deducimos que una ecuación -
que según nuestro punto de vista puede relacionar la activi-
dad con las propiedades físico-químicas del catalizador, -
es:

$$R - 9 = a.h.A + b.h.S \quad \text{ó} \quad (R - 9)/h = a.A + b.S$$

(a)

(b)

donde

R = Actividad CAT"A" del catalizador en porcentaje de gasolina, correspondiente a 50 cm³ de carga de gas-oil y 200 cm³ de catalizador (condiciones de medida). A este valor se le restan 9 unidades debidas al cracking térmico en vacío y a la diferente forma de destilación del gas-oil en el CAT"A" y durante la preparación.

A= Acidez del catalizador en miliequivalentes/lecho de catalizador.

S = Superficie del catalizador en m²/lecho del catalizador.

a = Coeficiente de la acidez en unidades CAT"A"/miliequivalentes.

b = Coeficiente de la superficie en unidades CAT"A"/m².

h = Coeficiente de corrección de la acidez y de la superficie por efecto de la difusión, a deducir de la distribución de tamaño de por; adimensional y siempre menor que la unidad.

Como se ve en la forma b) de la ecuación, el segundo término consta de dos sumandos: el primero debido al cracking puramente catalítico y el segundo al cracking térmico en la superficie del catalizador. No obstante, los productos de reacción de que da cuenta el segundo sumando no son los del cracking térmico; representa la preparación de las moléculas

de gas-oil (transformación de parafinas en olefinas, etc.) para que sean susceptibles de entrar en reacción por un mecanismo catalítico en un centro activo; es decir, la aceleración de la velocidad de descomposición de los reactivos (que inicialmente no pueden transformarse por un mecanismo puramente catalítico) por un mecanismo térmico, lo cual se traduce en una aceleración de la velocidad de reacción catalítica; por ello aunque se trata de un término que representa reacciones puramente de cracking térmico, los productos finales a que se refiere son, en su mayor parte, típicos del cracking catalítico. El primer sumando representa la rotura de moléculas que ya en el gas-oil original eran capaces de descomponerse por un mecanismo catalítico sin necesidad de un previo cracking térmico.

IV.2.d.- Elección de los catalizadores con los que se va a comprobar la fórmula.-

Dado el tiempo que requiere la medida de las propiedades físico-químicas del catalizador, hemos extendido este estudio solamente a 31 catalizadores: 11 de bentonita de Ancla, 10 de bentonita de Gador y 10 de sub-bentonita de Gador.

El criterio que hemos seguido para la elección de estos 31 catalizadores ha sido el siguiente:

1º Las propiedades físico-químicas de un catalizador

depende de su constitución mineralógica y por lo tanto, - en gran parte, de su composición química.

2º Para establecer una escala de actividades respecto a las propiedades físico-químicas no podemos usar las actividades CAT"A" referidas a 200 cm³ de catalizador, - sino la actividad referida a un cierto peso de catalizador, 200 g. puesto que las propiedades físico-químicas es pecíficas vienen referidas a un gramo de catalizador. La actividad CAT"A" no nos sirve como criterio, pues se da el caso de que un catalizador puede dar poca actividad, no - porque él en sí sea poco activo, sino porque en el volumen de 200 cm³ que se usa en el ensayo, debido a su baja densidad de relleno, se halla contenido muy poco catalizador.

Para deducir los 31 catalizadores más interesantes - vamos, pues, a relacionar gráficamente la composición química de los catalizadores, que es en parte una representación de sus propiedades físico-químicas frente a la actividad que daría un peso siempre constante de dichos catalizadores.

Quede bien claro que la actividad por 200 g., que vamos a emplear, no es la actividad que tendría realmente - esa cantidad de catalizador, pues trabajamos con un reactor integral; pero sí es, en cierto modo, proporcional a ella y puede por tanto usarse para la elección de catalizadores.

No obstante, como se verá más adelante en las consideraciones respecto a la fórmula que relaciona la actividad con las propiedades físico-químicas, todas las variables se referirán a 200 cm^3 de catalizador que es lo que realmente hemos usado en las medidas de actividad.

La ~~composición~~ de los catalizadores la hemos representado como relación en moles $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, calculada a partir de su análisis químico extraído de las Tablas IV, V y VI (Sección III, Resultados Experimentales). Los valores obtenidos están condensados en la Tabla XXV.

La actividad por 200 g. de catalizador se ha calculado como se ve sencillamente, sin más que dividir la actividad $\text{CAT}^{\text{A}}/200 \text{ cm}^3$ por la densidad de relleno. Los valores así obtenidos están condensados en la Tabla XXVI.

Con estos datos se han construido las gráficas de las figuras 11, 12 y 13; para hacer más clara la representación, en cada figura se representa una bentonita por medio de tres gráficas, una para cada tiempo de tratamiento de la bentonita original; los catalizadores obtenidos por tratamiento con ácido del 5% están unidos por trazo grueso, los del 12% con trazo fino y los del 20% con trazo discontinuo, correspondiendo a puntos blancos, negros y puntos con cruz. Para evitar la confusión que originaría especificar la nomenclatura de los catalizadores en las gráficas, la hemos sustituido por números de una sola cifra según la tabla:

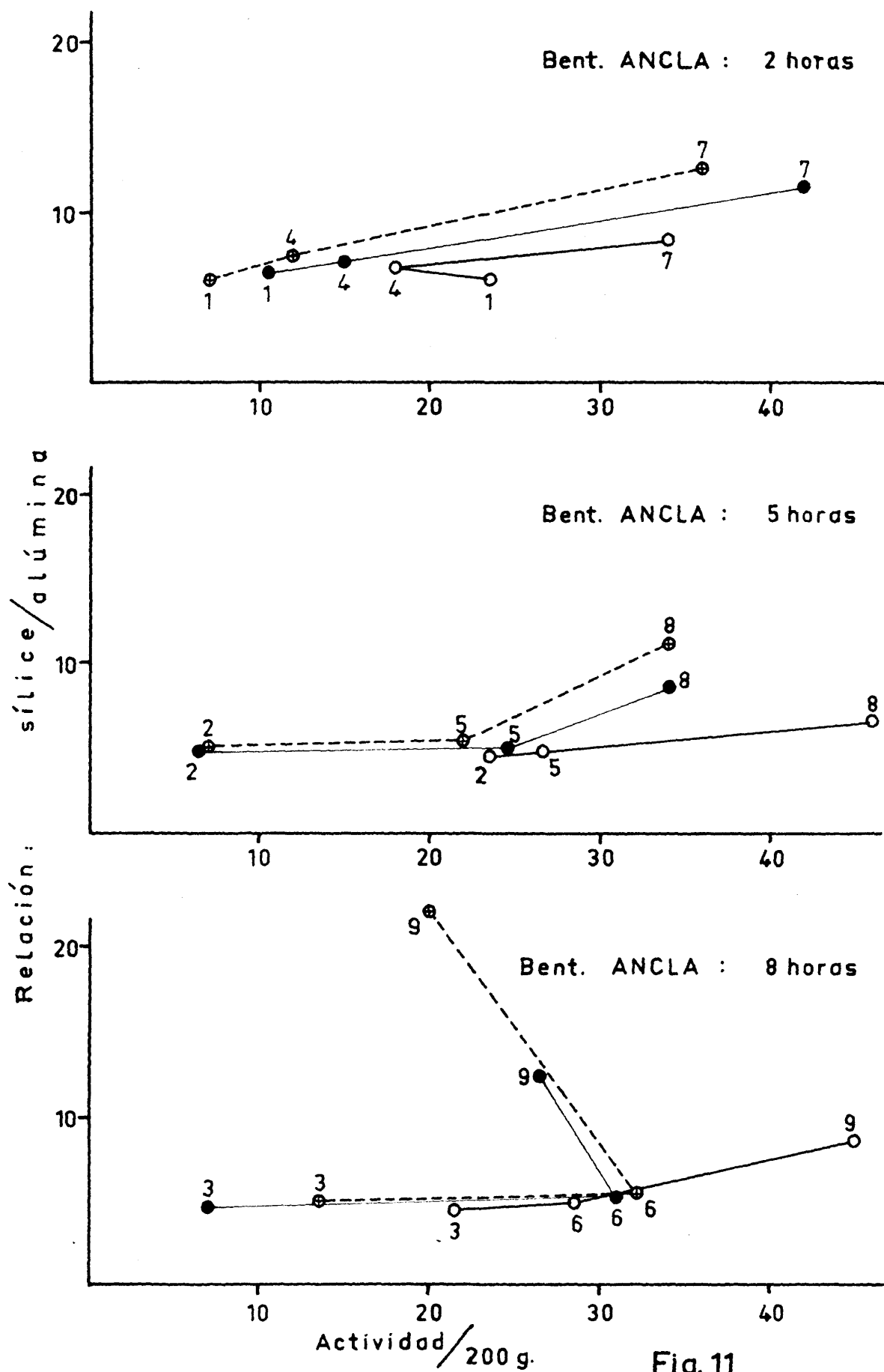


Fig. 11

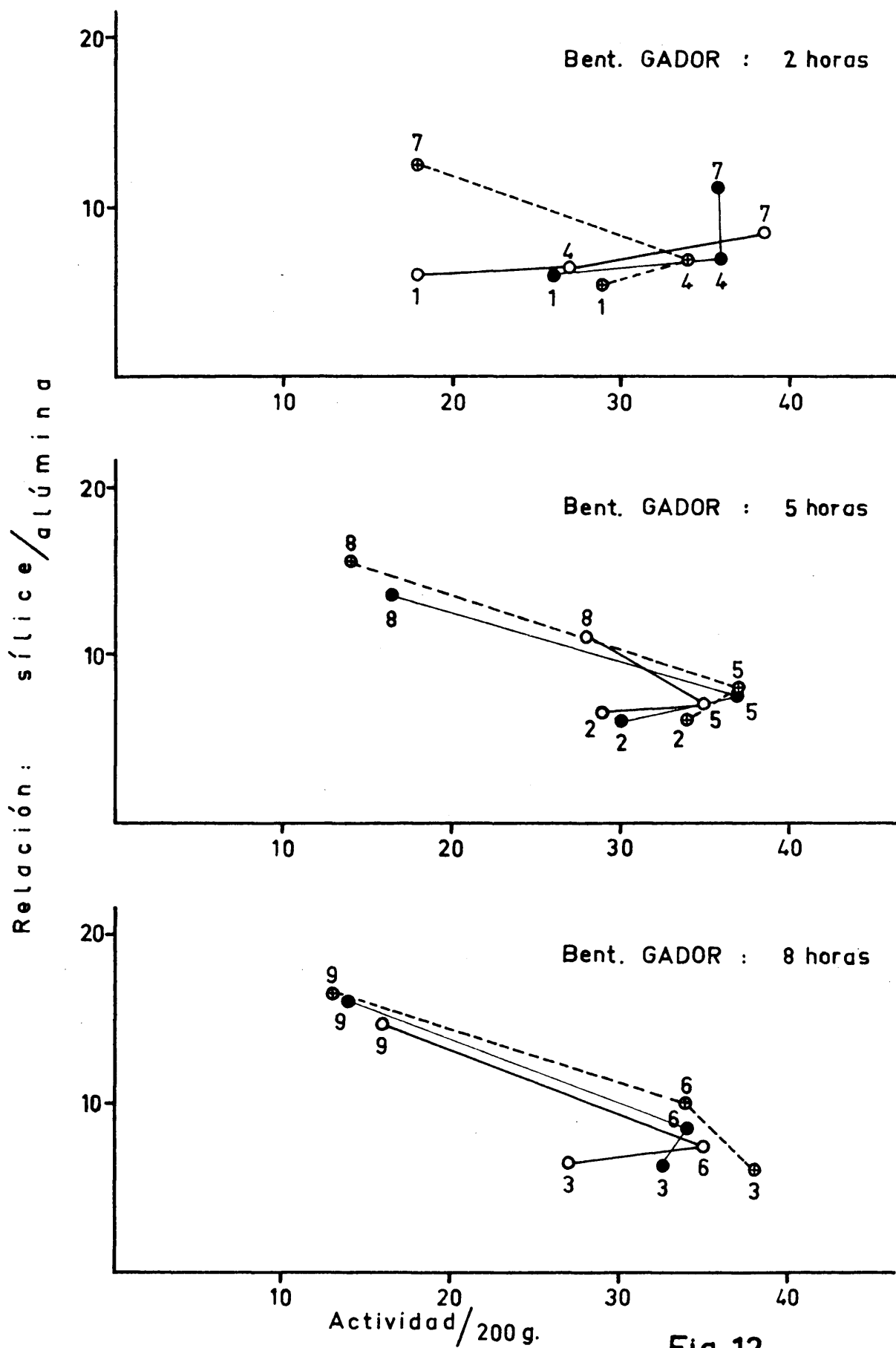


Fig. 12

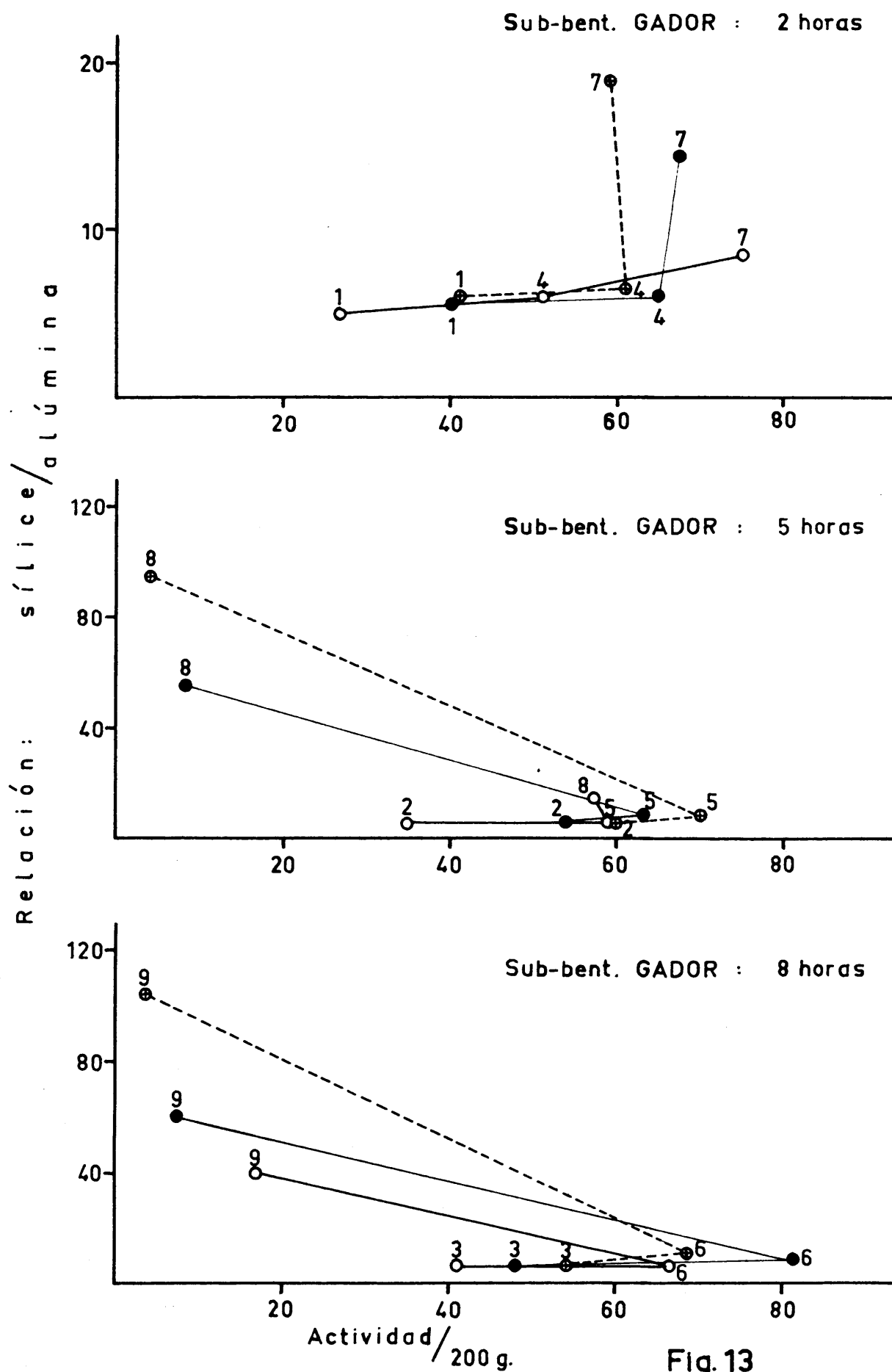


Fig. 13

Número	P U N T O S		
	Blancos	Negros	Cruces
1	2. 40.5.550	2. 40.12.550	2. 40.20.550
2	5. 40.5.550	5. 40.12.550	5. 40.20.550
3	8. 40.5.550	8. 40.12.550	8. 40.20.550
4	2. 70.5.550	2. 70.12.550	2. 70.20.550
5	5. 70.5.550	5. 70.12.550	5. 70.20.550
6	8. 70.5.550	8. 70.12.550	8. 70.20.550
7	2.100.5.550	2.100.12.550	2.100.20.550
8	5.100.5.550	5.100.12.550	5.100.20.550
9	8.100.5.550	8.100.12.550	8.100.20.550

A la vista de las gráficas hemos escogido los siguientes catalizadores:

Bentonita de Ancla: 1,4,7,8 y 9 blancos; 1,4 y 7 negros; 3,6 y 9 cruces. Con la serie 1,4 y 7 blancos vemos, el efecto de la temperatura de tratamiento para número de horas y concentración de ácido constantes, y la inversión de actividad para los 1,4 blancos. Con la serie 7,8,9 blancos el efecto del número de horas de tratamiento para temperatura y concentración constantes. En la serie 1,4,7 negros, como en 1,4,7 blancos pero para 12% de concentración de ácido. En la serie 3,6,9 cruces, como en 1,4,7 blancos, para un tratamiento de 8 horas y además se aprecia el efecto de la desactivación por exceso de tratamiento. En la serie 1 blanco, 1 ne -

TABLA XXV

Catalizador	Benton. Ancla	Benton. Gador	S-benton. Gador
2. 40. 5.550	4,5 ₀	6,1 ₀	4,9 ₁
5. 40. 5.550	4,5 ₇	6,4 ₃	5,1 ₅
8. 40. 5.550	4,6 ₅	6,5 ₄	5,7 ₁
2. 70. 5.550	4,6 ₈	6,7 ₀	5,7 ₅
5. 70. 5.550	4,8 ₀	7,0 ₀	6,2 ₇
8. 70. 5.550	4,9 ₄	7,5 ₃	6,9 ₇
2.100. 5.550	5,3 ₉	8,3 ₈	8,4 ₁
5.100. 5.550	6,7 ₃	11,1	15,0
8.100. 5.550	8,5 ₅	14,7	39,9
2. 40.12.550	4,6 ₂	6,1 ₉	5,5 ₁
5. 40.12.550	4,7 ₂	6,2 ₀	5,6 ₆
8. 40.12.550	4,8 ₀	6,3 ₆	5,9 ₈
2. 70.12.550	4,8 ₅	7,0 ₀	6,0 ₉
5. 70.12.550	4,9 ₅	7,7 ₄	7,4 ₅
8. 70.12.550	5,1 ₅	8,5 ₂	8,8 ₄
2.100.12.550	6,0 ₃	11,1	14,4
5.100.12.550	8,5 ₇	13,6	5,4.10
8.100.12.550	12,2	16,1	6,1.10
2. 40.20.550	4,7 ₃	6,0 ₀	5,8 ₁
5. 40.20.550	4,8 ₂	6,0 ₉	5,9 ₈
8. 40.20.550	4,9 ₄	6,1 ₅	6,3 ₉
2. 70.20.550	5,1 ₂	6,8 ₅	6,3 ₆
5. 70.20.550	5,3 ₀	8,1 ₄	8,0 ₀
8. 70.20.550	5,5 ₃	10,2	10,8
2.100.20.550	7,3 ₅	12,7	18,9
5.100.20.550	11,2	15,3	9,5.10
8.100.20.550	22,0	16,6	10,4.10

TABLA XXVI

Catalizador	Benton. Ancla	Benton. Gador	S-benton. Gador
2. 40. 5.550	23,5	17,7	26,5
5. 40. 5.550	23,5	29,3	35,4
8. 40. 5.550	21,5	27,1	40,8
2. 70. 5.550	18,2	27,3	50,5
5. 70. 5.550	25,3	35,1	58,9
8. 70. 5.550	28,4	34,8	66,7
2.100. 5.550	33,7	38,4	75,1
5.100. 5.550	46,3	27,9	57,4
8.100. 5.550	44,7	16,0	16,7
2. 40.12.550	10,7	25,9	39,8
5. 40.12.550	6,6	30,1	53,4
8. 40.12.550	7,4	32,6	47,8
2. 70.12.550	15,3	36,3	65,3
5. 70.12.550	24,4	37,3	63,2
8. 70.12.550	31,4	33,9	81,2
2.100.12.550	42,4	35,6	67,6
5.100.12.550	34,2	16,5	8,3
8.100.12.550	26,5	14,2	7,3
2. 40.20.550	7,2	29,0	40,3
5. 40.20.550	7,1	34,3	60,1
8. 40.20.550	13,4	38,3	54,1
2. 70.20.550	11,9	33,8	60,7
5. 70.20.550	22,0	37,2	68,6
8. 70.20.550	32,1	33,7	68,7
2.100.20.550	35,8	18,3	59,3
5.100.20.550	34,3	13,8	4,1
8.100.20.550	20,1	12,8	3,3

gro; 4 blanco, 4 negro y 7 blanco, 7 negro, el efecto de la concentración de ácido para temperatura y tiempo constantes. Además, el 1 negro representa el mínimo de actividad por desactivación (exceso de tratamiento) y el 8 blanco el máximo de actividad.

Bentonita de Gador: 1,3,4 y 7 blancos, 3,6 y 9 negros, 3,6 y 9 cruces. La serie 1,4,7 blancos se escoge por la misma razón que la serie 1,4,7 blancos para Ancla. Las 3,6,9 negros y 3,6,9 cruces por la misma razón que las 3,6,9 cruces de Ancla; además en estas dos últimas puede observarse el efecto de desactivación por exceso de tratamiento. En las series 3 blanco, 3 negro, 3 cruz; 6 negro, 6 cruz y 9 negro, 9 cruz se puede apreciar el efecto de la concentración de ácido para temperatura y tiempo de tratamiento constantes. Además, el 1 negro representa la actividad mínima por falta de tratamiento, el 9 cruz el mínimo de actividad por desactivación y el 7 blanco y 3 cruz el máximo de actividad.

Sub-bentonita de Gador: 1,4,7,8 y 9 blancos, 1,3,6, y 9 negros, 9 cruz. La serie 1,4,7 blancos se escoge por la misma razón que la 1,4,7 blancos de Ancla. La serie 7,8,9 blancos como la serie 7,8,9 blancos de Ancla. La serie 3,6,9 cruces como la 3,6,9 cruces de Ancla. Las series 1 blanco, 1 negro y 9 blanco, 9 negro, 9 cruz por el efecto de la concentración de ácido para temperatura y tiempo de tratamiento constantes. El 1 blanco representa la actividad mínima por falta de tratamiento, el 9 cruz el mínimo de actividad

por desactivación y el 6 negro el máximo de actividad.

Los catalizadores escogidos, en su nomenclatura habitual, están recopilados en la siguiente Tabla:

Bentonita de Ancla	Bentonita de Gador	Sub-bentonita Gador
2. 40. 5.550	2. 40. 5.550	2. 40. 5.550
2. 70. 5.550	8. 40. 5.550	2. 70. 5.550
2.100. 5.550	2. 70. 5.550	2.100. 5.550
5.100. 5.550	2.100. 5.550	5.100. 5.550
8.100. 5.550	8. 40.12.550	8.100. 5.550
2. 40.12.550	8. 70.12.550	2. 40.12.550
2. 70.12.550	8.100.12.550	8. 40.12.550
2.100.12.550	8. 40.20.550	8. 70.12.550
8. 40.20.550	8. 70.20.550	8.100.12.550
8. 70.20.550	8.100.20.550	8.100.20.550
8.100.20.550		

IV.2.c.- Cálculo de las variables que intervienen en la fórmula.

El valor de la actividad CAT"A", R, es el representado en las Tablas I, II y III (Sección III, Resultados Experimentales).

El resto de las variables A, S y h, para 200 cm³ de

catalizador se han calculado de la siguiente forma:

Acidez: Los valores de la acidez específica están representados en las Tablas XXII, XXIII y XXIV (Sección III, Resultados Experimentales). En ella se aprecia que la acidez aumenta con el tratamiento (cambio de cationes alcalinos y alcalinotérreos por H^+) hasta un máximo y luego decrece (destrucción de la red del silicato); este efecto se presenta para tratamientos más bajos en la sub-bentonita de Gador que en la bentonita de Gador, y en ésta antes que en la bentonita de Ancla.

De estos valores y de los valores de la densidad de relleno consignados en las Tablas VII, VIII y IX (Sección III, Resultados Experimentales), se ha deducido la acidez por lecho de catalizador por la relación:

$$A = a.d.V$$

donde

A = Acidez del lecho en meq/lecho

a = Acidez específica en meq/g

d = Densidad de relleno del catalizador en g/cm³

V = Volumen del lecho del catalizador = 200 cm³

Los valores de la acidez, así obtenidos, se han representado en la Tabla XXVII.

Superficie: Los valores de la superficie específica están representados en las Tablas XVI, XVII y XVIII (Sección III Resultados Experimentales). En ella se ve que la superficie

aumenta siempre con el tratamiento, como es lógico, pues la superficie se debe principalmente a la sílice libre y ésta aumenta al destruirse la red; para los tratamientos muy altos 8.100.5, 8.100.12 y 8.100.20 disminuye la superficie por envejecimiento de la sílice durante el tratamiento.

Como en el caso de la acidez, y por una fórmula análoga, hemos calculado la superficie por lecho de catalizador, cuyos valores hemos representado en la Tabla XXVIII.

Coeficiente de corrección, h, de la superficie y de la acidez por efecto de la difusión en poros: Se ha calculado la superficie del catalizador que corresponde a un determinado tamaño de poro, siguiendo un método parecido al empleado por Oulton (140) para hallar la relación superficie-tamaño de poro en catalizadores sílice-alúmina. Comprende tres partes fundamentales: a) Cálculo del volumen vacío por gramo de catalizador; b) cálculo del porcentaje de volumen (respecto al volumen total) ocupado por los poros de un determinado diámetro, por gramo de catalizador; c) transformación de los porcentajes de volumen de poro en porcentajes de superficie, referida a un determinado diámetro de poro.

a) Cálculo del volumen vacío por gramo de catalizador; A partir de los valores de las densidades real y aparente de los catalizadores (Tablas XIII, XIV, XV y X, XI, XII; Sección III, Resultados Experimentales) se calcula el volumen vacío por la siguiente relación

$$V = \frac{1}{d_a} - \frac{1}{d_r}$$

TABLA XXVII

Bentonita de Ancla		Bentonita de Gador		S-bentonita de Gador	
Catalizador	meq.	Catalizador	meq.	Catalizador	meq.
2. 40. 5.550	22,0	2. 40. 5.550	10,7	2. 40. 5.550	30,2
2. 70. 5.550	25,3	8. 40. 5.550	17,8	2. 70. 5.550	28,6
2.100. 5.550	23,6	2. 70. 5.550	12,6	2.100. 5.550	24,3
5.100. 5.550	25,3	2.100. 5.550	11,5	5.100. 5.550	11,0
8.100. 5.550	22,2	8. 40.12.550	13,7	8.100.12.550	6,7
2. 40.12.550	22,0	8. 70.12.550	13,2	2. 40.12.550	30,4
2. 70.12.550	31,2	8.100.12.550	1,5	8. 40.12.550	28,8
2.100.12.550	24,2	8. 40.20.550	16,3	8. 70.12.550	24,6
8. 40.20.550	24,7	8. 70.20.550	11,2	8.100.12.550	2,2
8. 70.20.550	20,2	8.100.20.550	1,1	8.100.20.550	1,3
8.100.20.550	4,9				

TABLA XXVIII

Bentonita de Ancla		Bentonita de Gador		S-bentonita de Gador	
Catalizador	m ² .10 ⁻³	Catalizador	m ² .10 ⁻³	Catalizador	m ² .10 ⁻³
2. 40. 5.550	6,37	2. 40. 5.550	9,76	2. 40. 5.550	15,9
2. 70. 5.550	7,52	8. 40. 5.550	9,51	2. 70. 5.550	16,2
2.100. 5.550	13,2	2. 70. 5.550	10,4	2.100. 5.550	28,0
5.100. 5.550	15,7	2.100. 5.550	12,9	5.100. 5.550	26,1
8.100. 5.550	17,2	8. 40.12.550	12,8	8.100. 5.550	19,9
2. 40.12.550	7,90	8. 70.12.550	12,0	2. 40.12.550	15,9
2. 70.12.550	7,56	8.100.12.550	8,13	8. 40.12.550	18,4
2.100.12.550	15,8	8. 40.20.550	10,4	8. 70.12.550	23,9
8. 40.20.550	7,60	8. 70.20.550	11,6	8.100.12.550	14,2
8. 70.20.550	12,6	8.100.20.550	7,23	8.100.20.550	16,0
8.100.20.550	6,92				

donde

V = Volumen vacío en cm^3 / g de catalizador

d_a = Densidad aparente del catalizador en g/cm^3

d_r = Densidad real del catalizador en g/cm^3

Los valores obtenidos de esta forma están consignados en la Tabla XXIX.

b) Cálculo del porcentaje de volumen correspondiente a un determinado tamaño de poro: Se hace por una sencilla regla de tres a partir de los valores del volumen vacío antes calculados y los volúmenes correspondientes a poros con diámetros por debajo de 150, 300 y 700 Å, medidos experimentalmente y consignados en las Tablas XIX, XX y XXI (Sección III, Resultados Experimentales). Los valores obtenidos se han representado en las Tablas XXX, XXXI y XXXII y en las gráficas de las figuras 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, y 24. Es preciso resaltar que estos porcentajes representan el volumen de todos los poros por debajo de un determinado diámetro, es decir, son porcentajes acumulativos.

c) Transformación de los porcentajes de volumen de poro en porcentajes de superficie de poro: Se supone que los poros del catalizador son cilíndricos en cuyo caso:

$$V = \pi \cdot d^2 \cdot l / 4 \quad \text{y} \quad S = \pi \cdot d \cdot l$$

siendo

V = Volumen de un poro

S = Superficie lateral de un poro

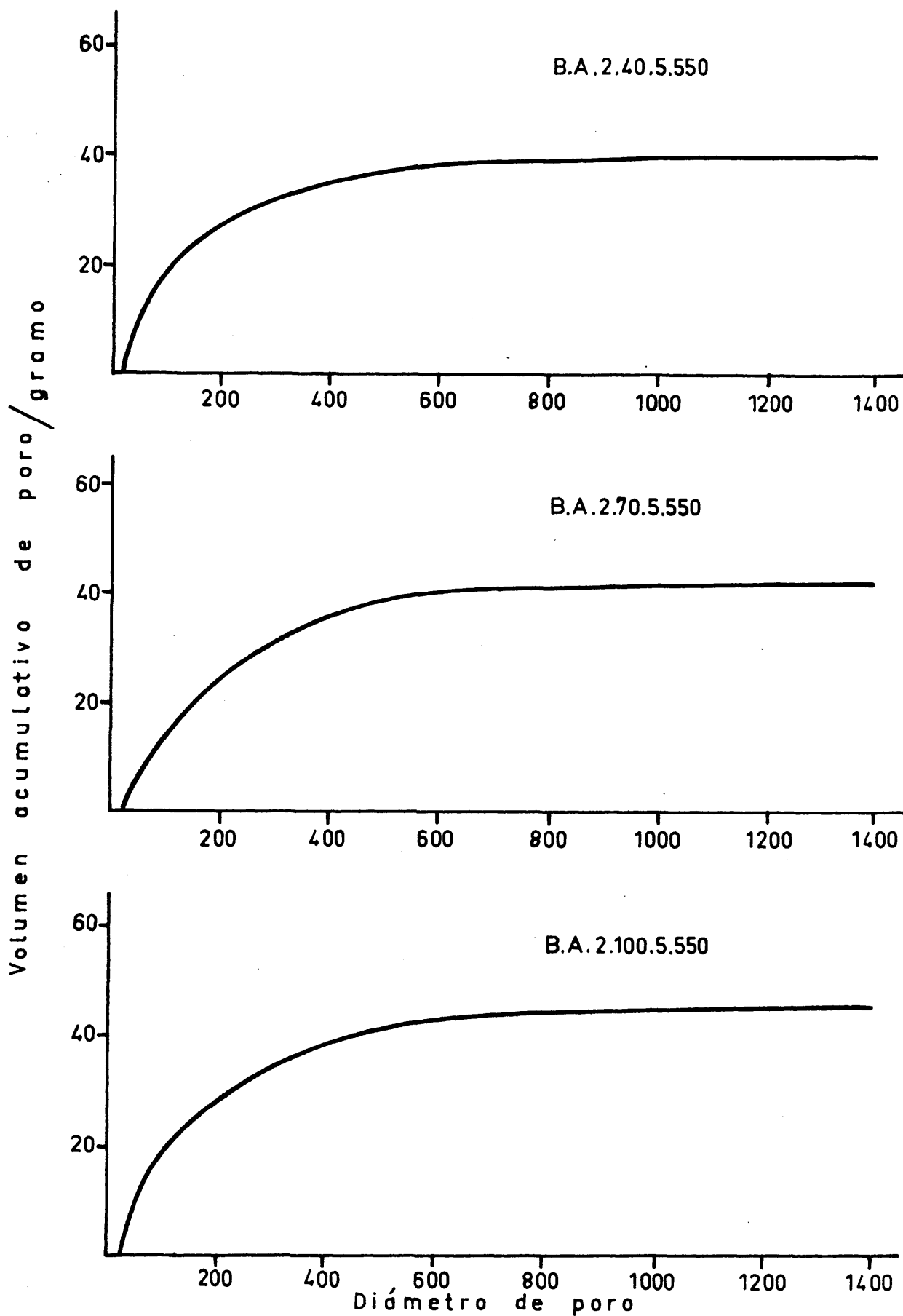


Fig. 14

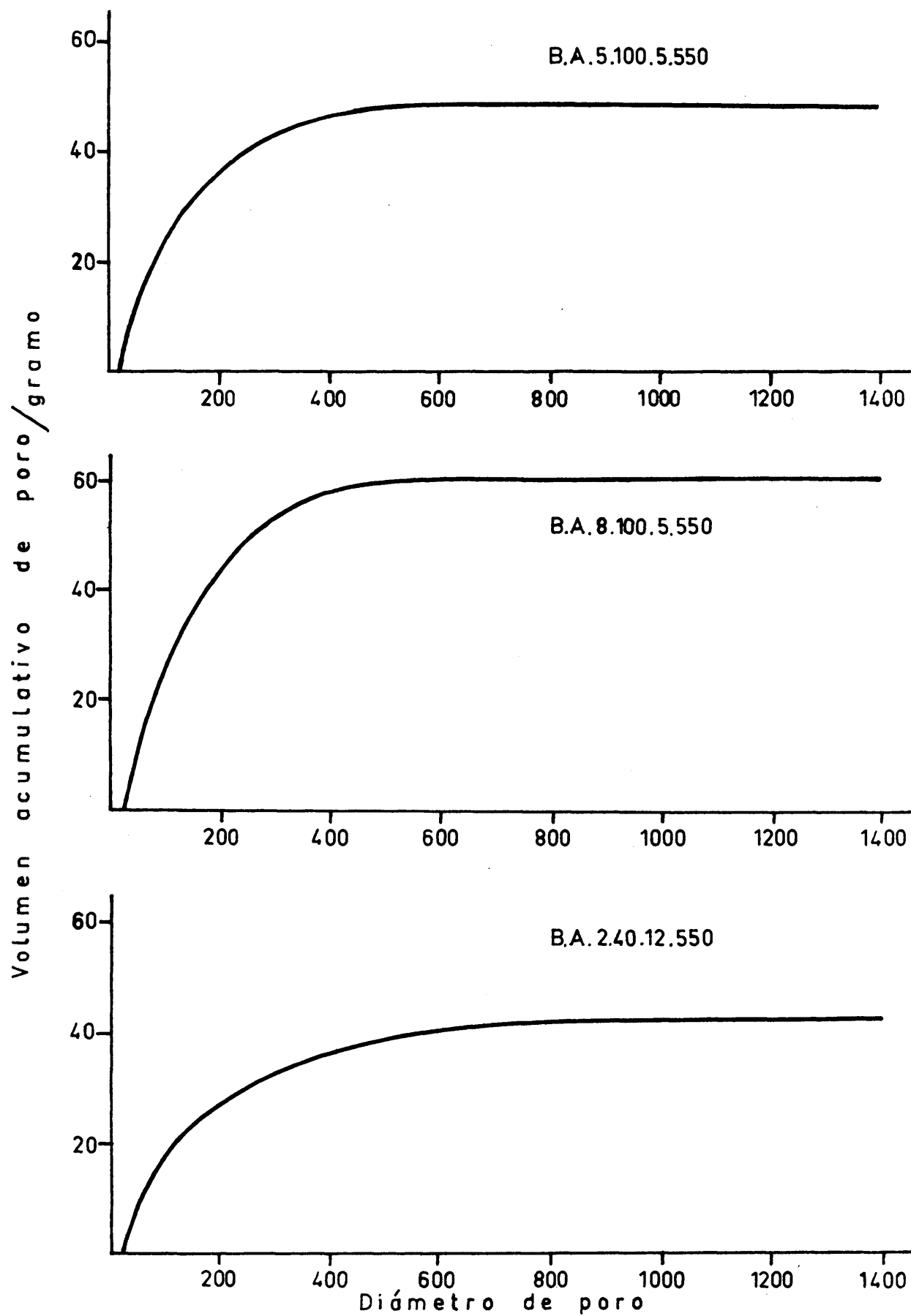


Fig. 15

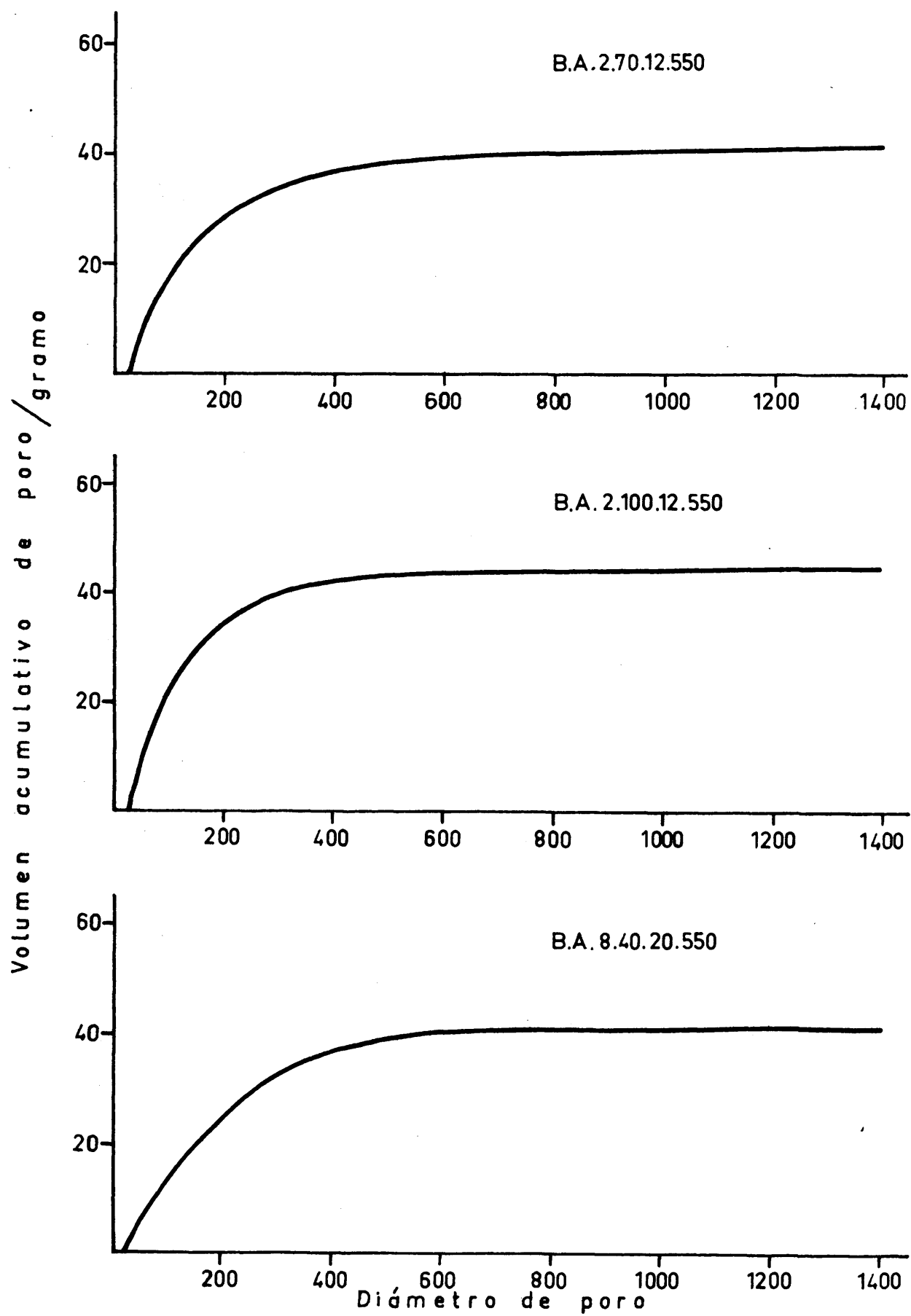


Fig. 16

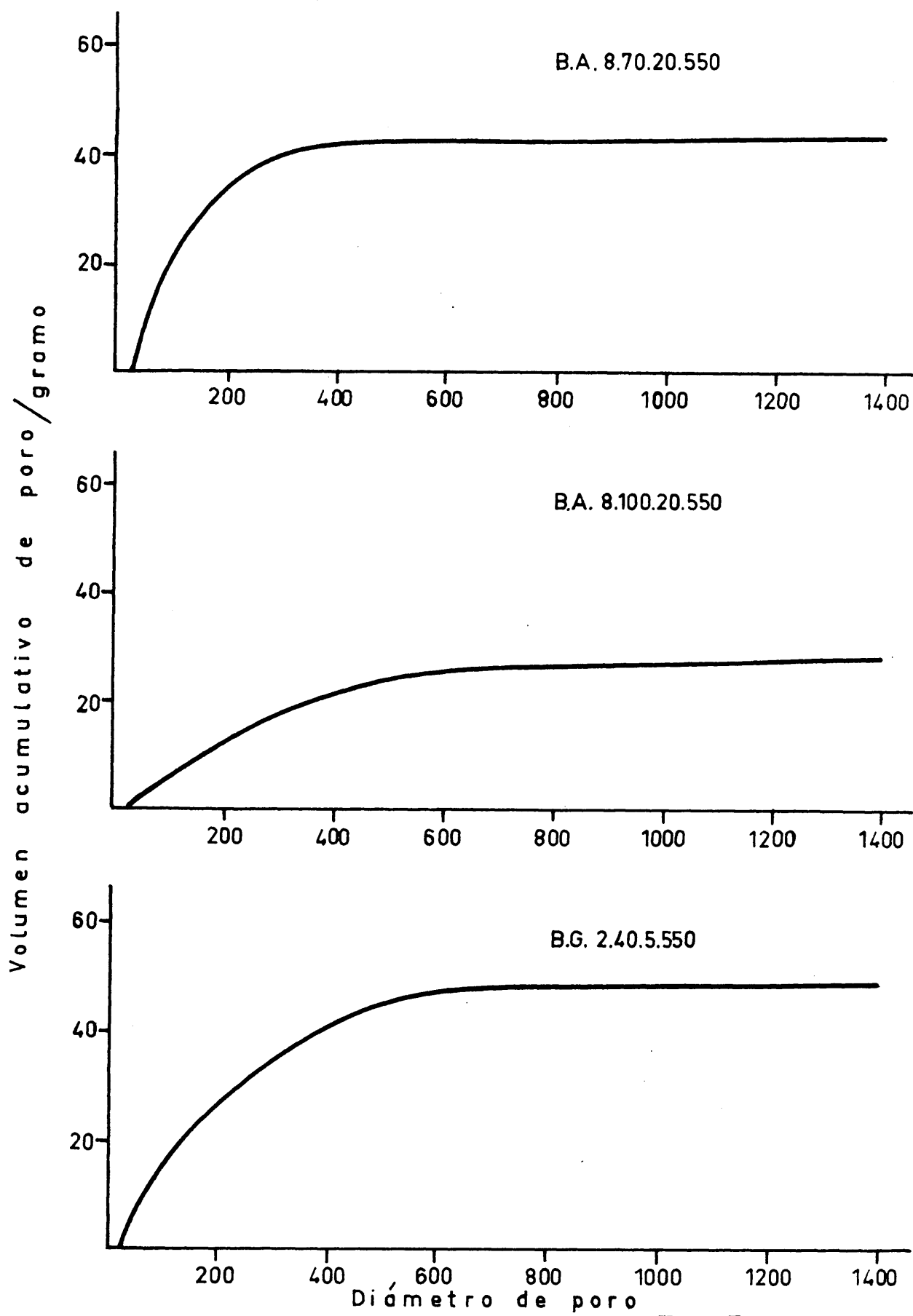


Fig. 17

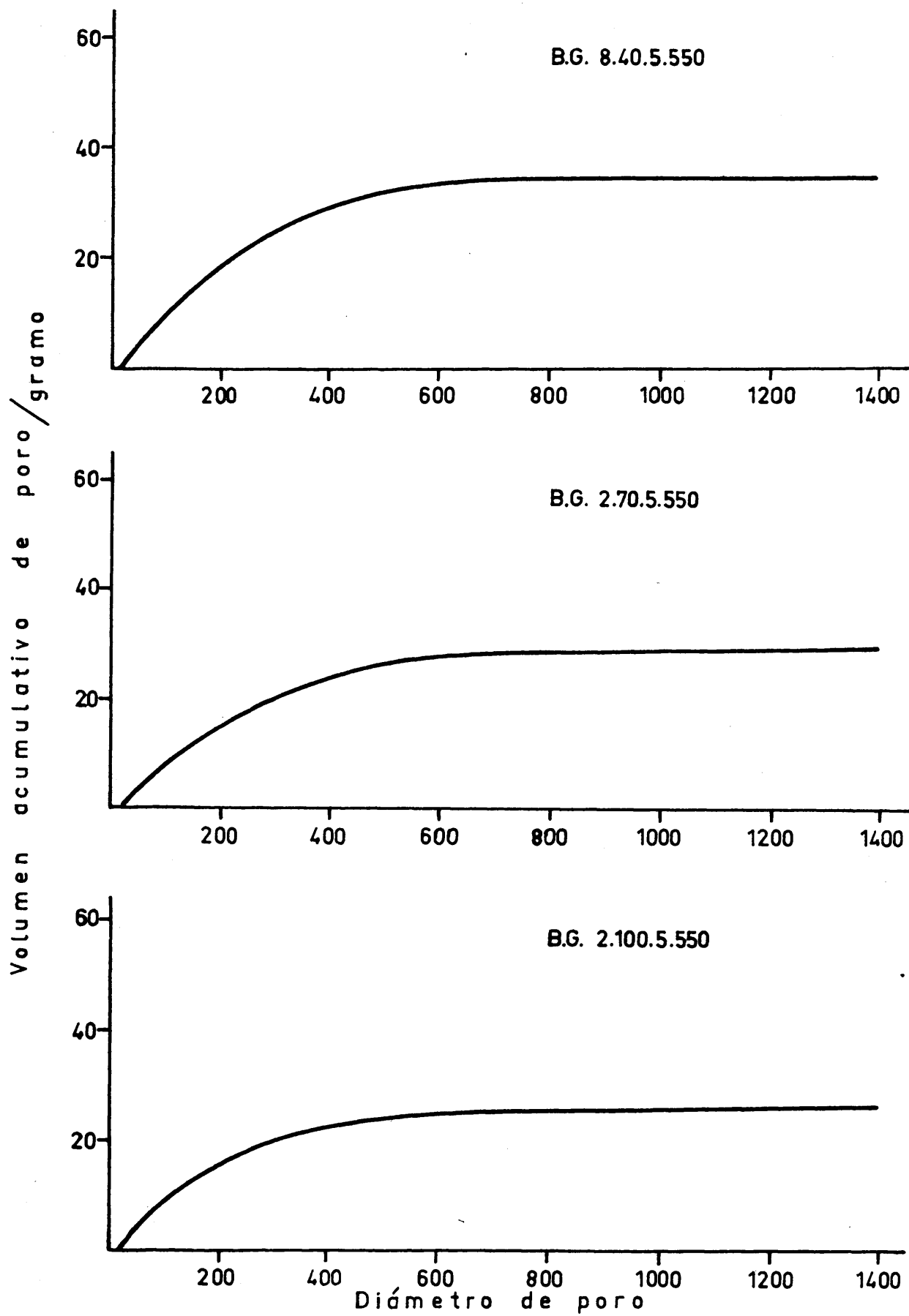


Fig. 18

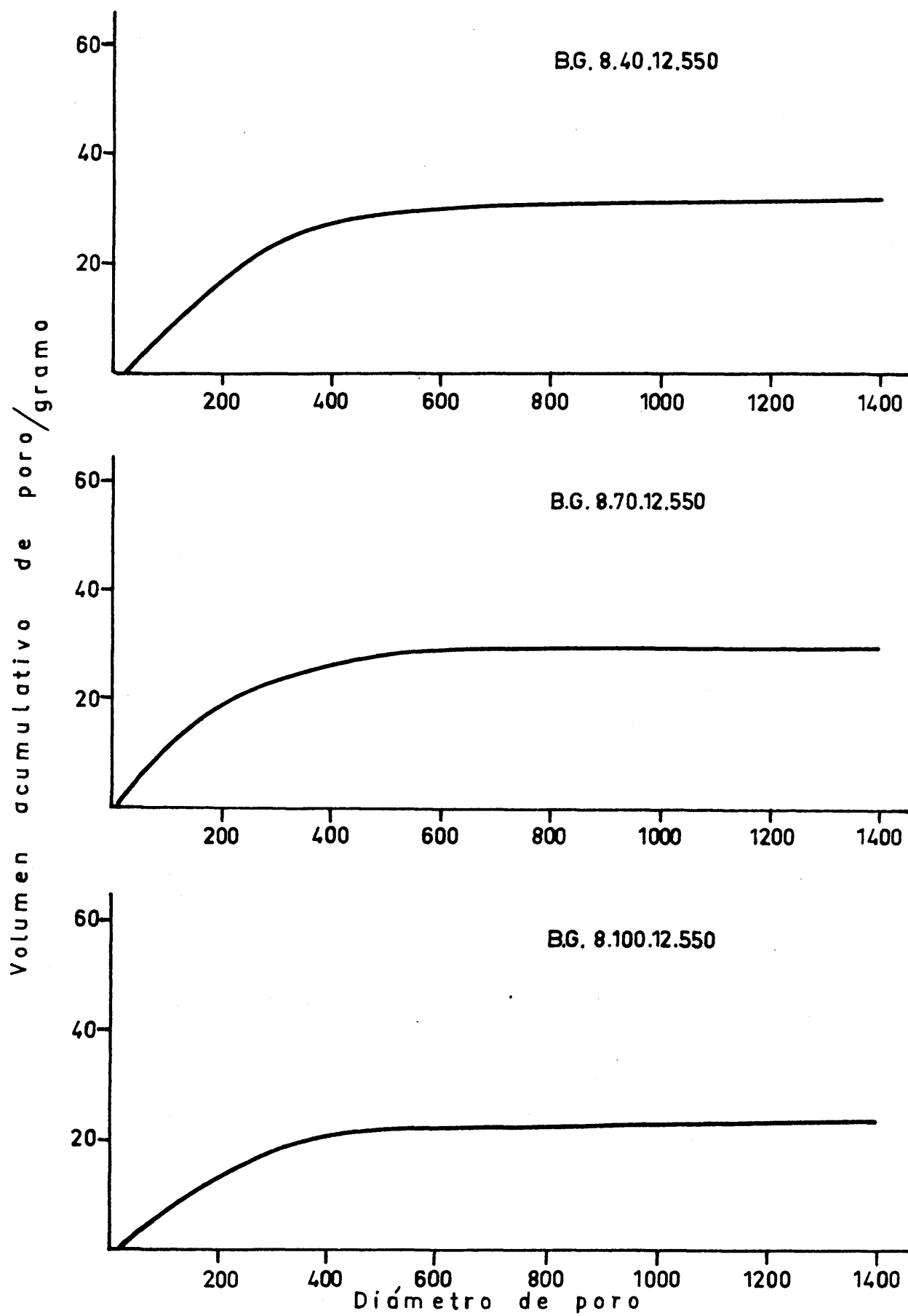


Fig. 19

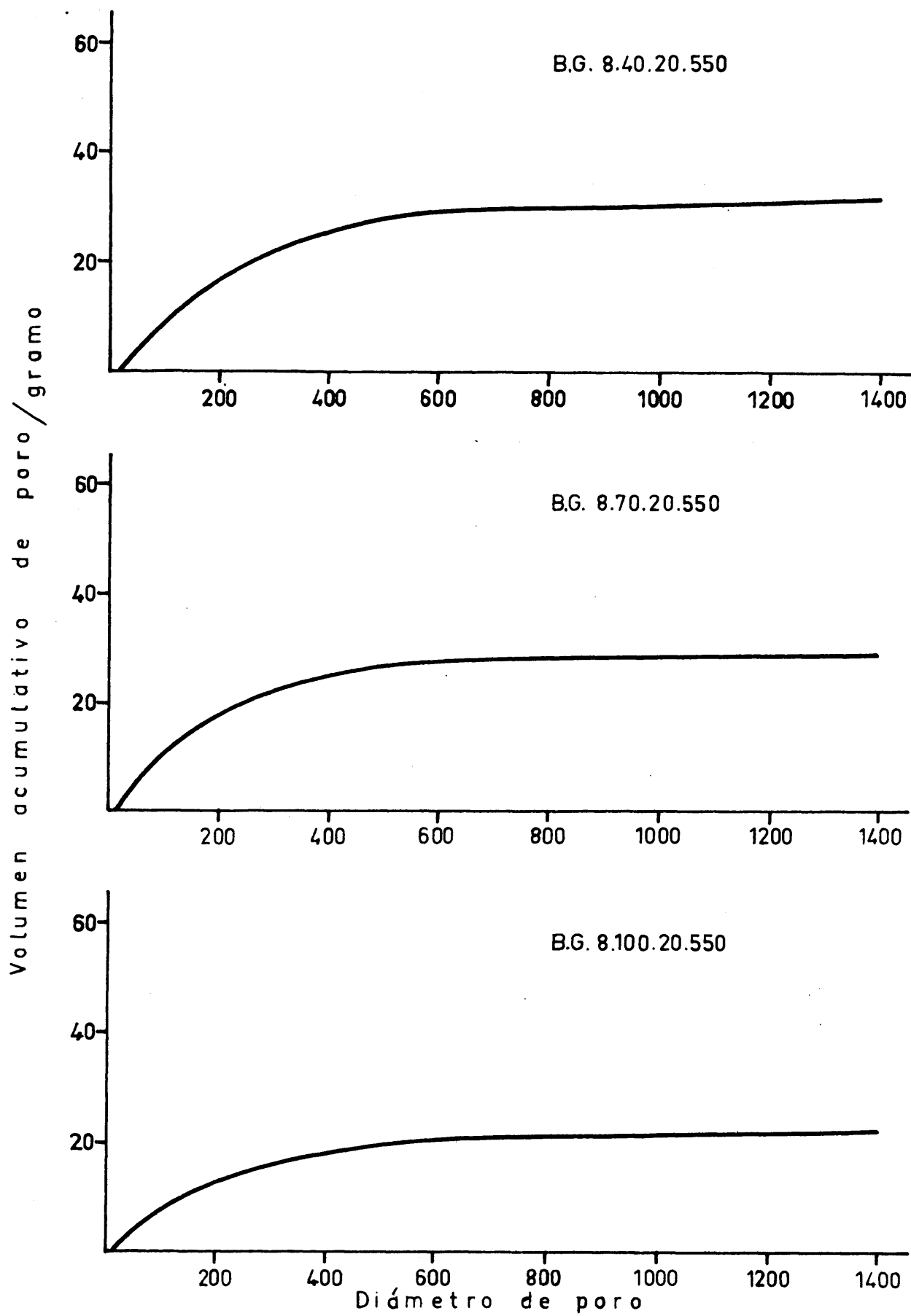


Fig. 20

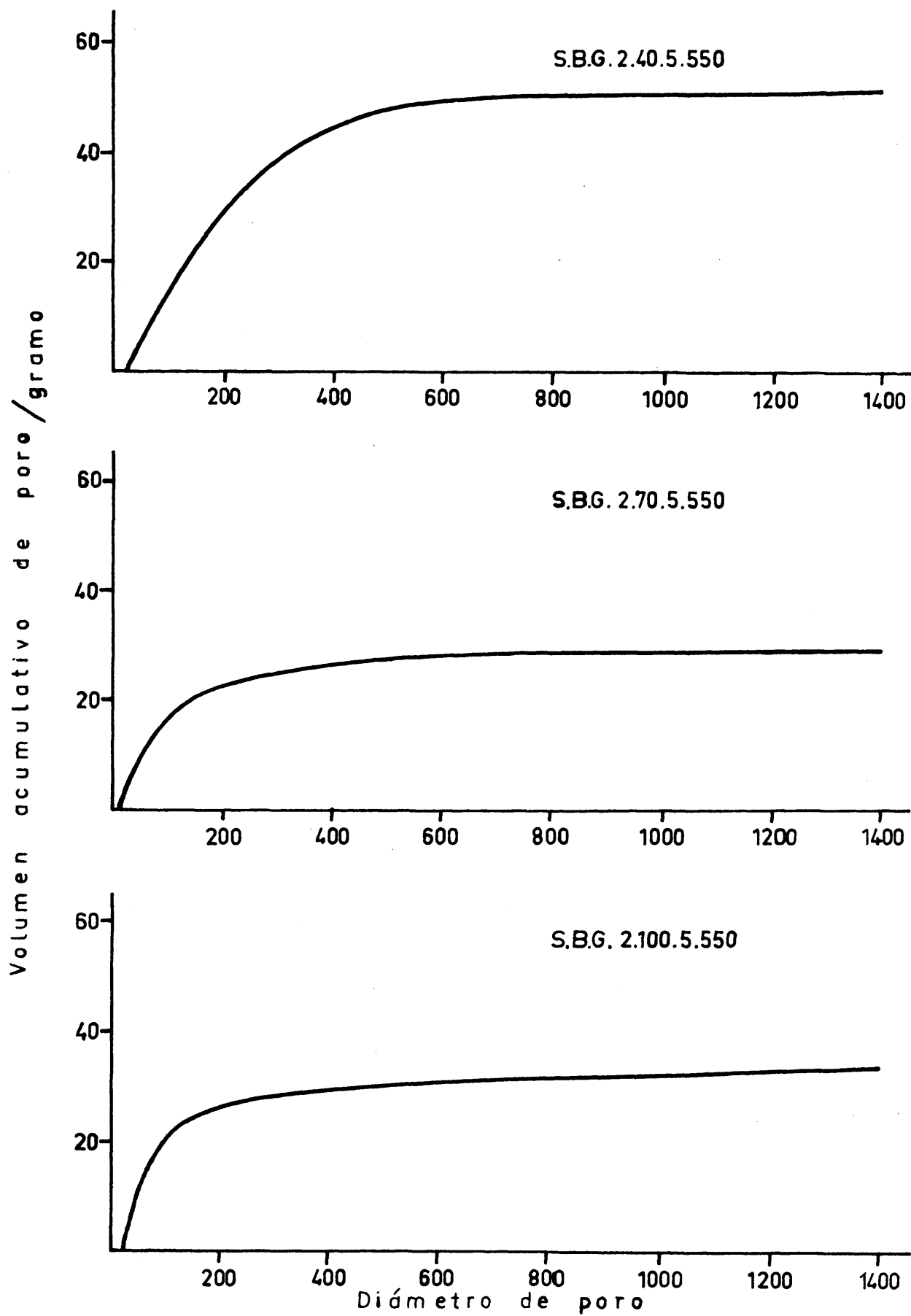


Fig. 21

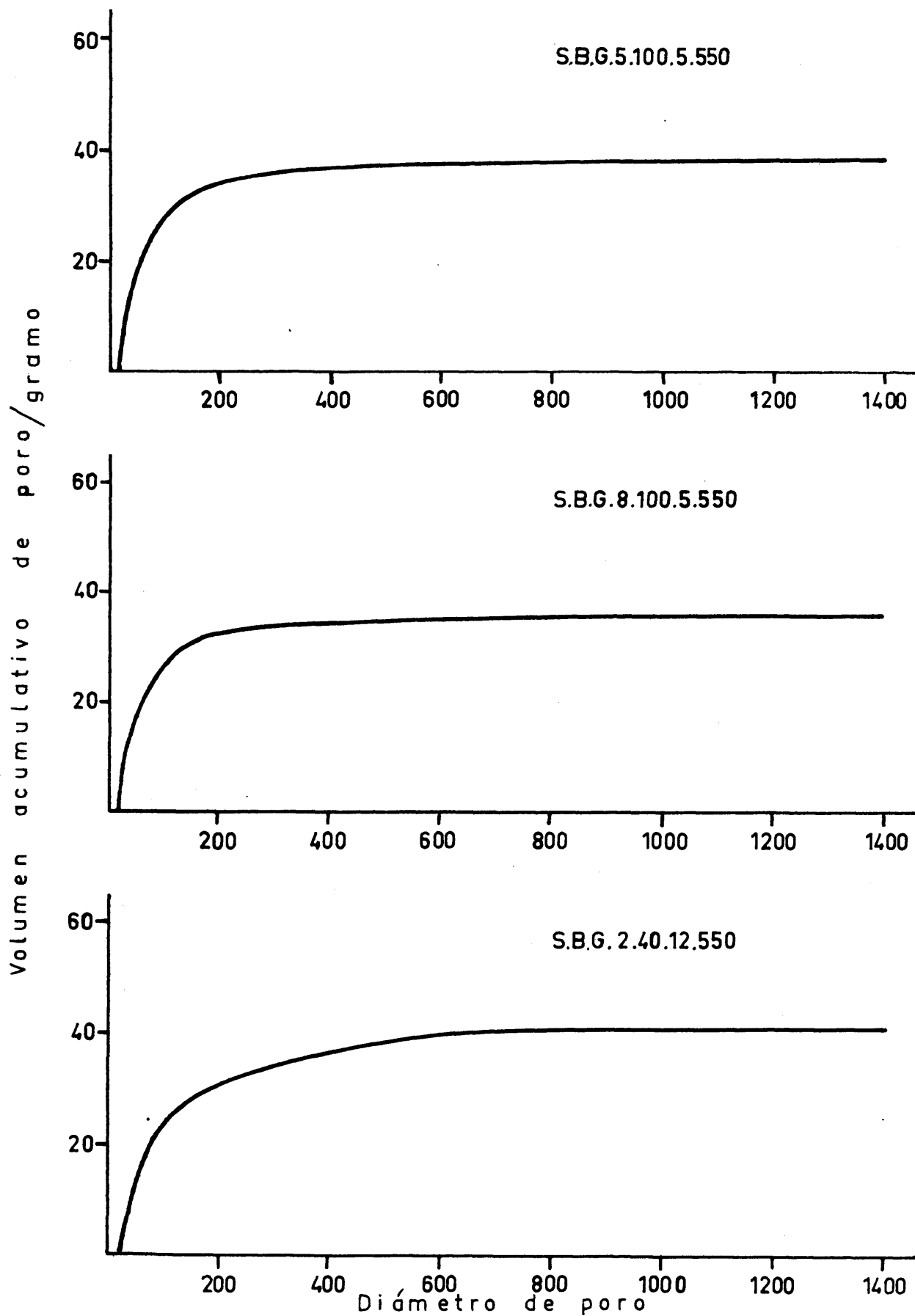


Fig. 22

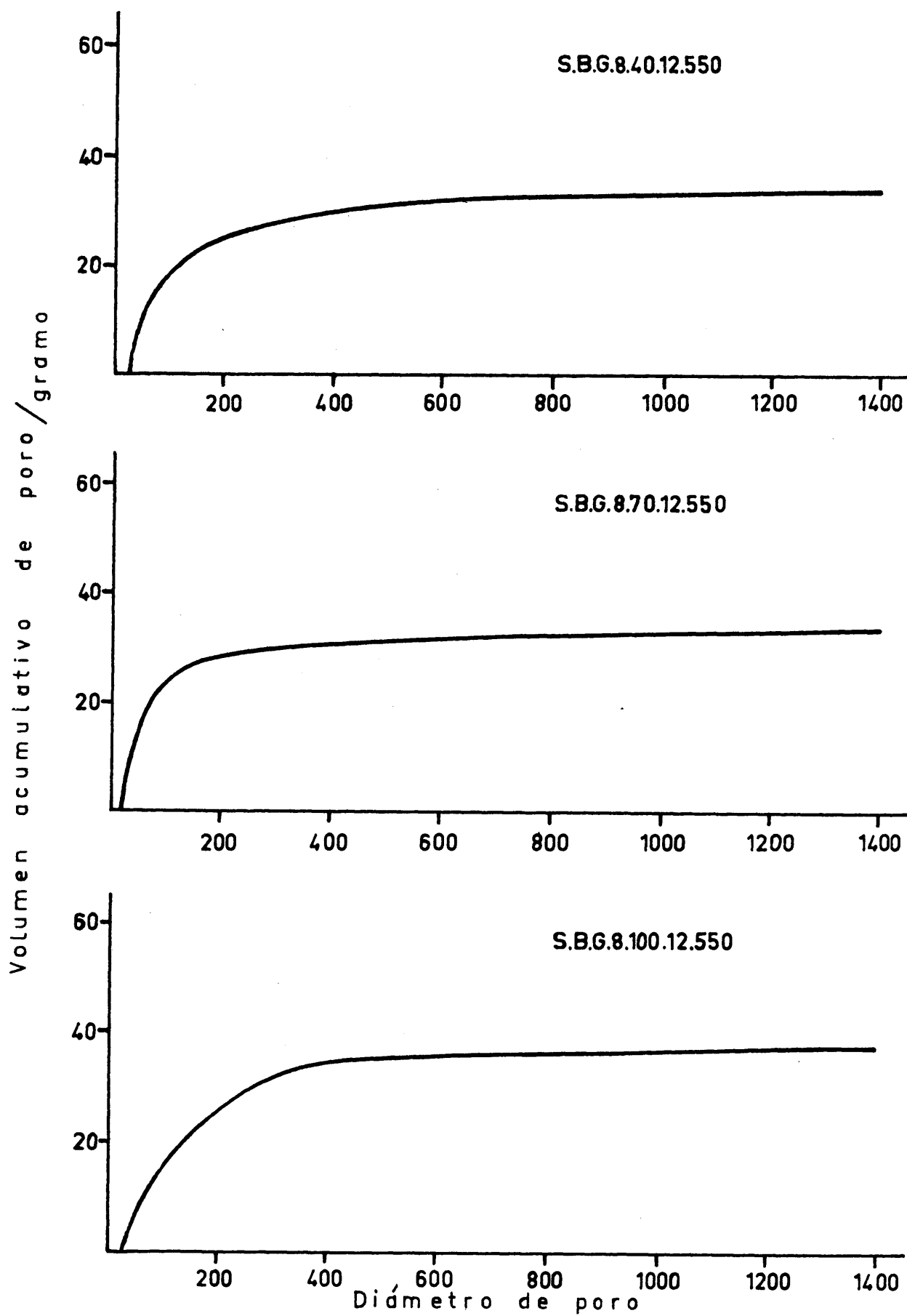


Fig. 23

TABLA XXIX

Bentonita de Ancla		Bentonita de Gador		S-bentonita de Gador	
Catalizador	Volumen cm ³ /g	Catalizador	Volumen cm ³ /g	Catalizador	Volumen cm ³ /g
2. 40. 5.550	0,18 ₆	2. 40. 5.550	0,43 ₄	2. 40. 5.550	0,21 ₄
2. 70. 5.550	0,19 ₆	8. 40. 5.550	0,60 ₃	2. 70. 5.550	0,43 ₁
2. 100. 5.550	0,25 ₆	2. 70. 5.550	0,73 ₉	2. 100. 5.550	0,92 ₀
5. 100. 5.550	0,40 ₇	2. 100. 5.550	1,05	5. 100. 5.550	1,20 ₇
8. 100. 5.550	0,39 ₆	8. 40. 12.550	0,70 ₉	8. 100. 5.550	1,37 ₅
2. 40. 12.550	0,17 ₈	8. 70. 12.550	0,91 ₄	2. 40. 12.550	0,28 ₆
2. 70. 12.550	0,18 ₄	8. 100. 12.550	1,43	8. 40. 12.550	0,38 ₄
2. 100. 12.550	0,36 ₈	8. 40. 20.550	0,77 ₄	8. 70. 12.550	0,92 ₈
8. 40. 20.550	0,18 ₃	8. 70. 20.550	1,01	8. 100. 12.550	1,38
8. 70. 20.550	0,22 ₉	8. 100. 20.550	1,55	8. 100. 20.550	1,28
8. 100. 20.550	0,74 ₄				

TABLA XXX

Catalizador	% Volumen d<150 Å	% Volumen d<300 Å	% Volumen d<700 Å	% Volumen d>700 Å
B.A.2. 40. 5.550	23,1	31,6	38,4	61,4
B.A.2. 70. 5.550	19,3	30,2	40,5	59,5
B.A.2. 100. 5.550	24,4	33,2	43,2	56,8
B.A.5. 100. 5.550	30,6	42,7	48,4	51,6
B.A.8. 100. 5.550	36,9	53,0	59,5	40,5
B.A.2. 40. 12.550	23,4	31,8	41,0	59,0
B.A.2. 70. 12.550	24,3	33,2	39,6	60,4
B.A.2. 100. 12.550	29,4	39,6	42,4	57,6
B.A.8. 40. 20.550	18,0	32,6	40,4	59,6
B.A.8. 70. 20.550	27,8	39,2	41,1	58,9
B.A.8. 100. 20.550	8,5	17,0	25,0	75,0

TABLA XXXI

Catalizador	% Volumen d<150 Å	% Volumen d<300 Å	% Volumen d<700 Å	% Volumen d>700 Å
B.G.2. 40. 5.550	21,7	34,1	47,5	52,5
B.G.8. 40. 5.550	14,4	24,8	34,2	65,8
B.G.2. 70. 5.550	11,5	19,5	27,8	72,2
B.G.2.100. 5.550	12,2	18,8	24,8	75,2
B.G.8. 40.12.550	12,0	23,4	30,0	70,0
B.G.8. 70.12.550	14,4	22,6	29,3	70,7
B.G.8.100.12.550	9,8	17,6	21,4	78,6
B.G.8. 40.20.550	12,6	21,0	28,5	71,5
B.G.8. 70.20.550	13,7	21,2	27,1	72,9
B.G.8.100.20.550	9,2	14,3	20,5	79,5

TABLA XXXII

Catalizador	% Volumen d<150 Å	% Volumen d<300 Å	% Volumen d<700 Å	% Volumen d>700 Å
S.B.G.2. 40. 5.550	22,0	38,1	48,7	51,3
S.B.G.2. 70. 5.550	20,3	23,7	29,0	71,0
S.B.G.2.100. 5.550	23,9	27,2	30,0	70,0
S.B.G.5.100. 5.550	31,8	34,4	36,4	63,6
S.B.G.8.100. 5.550	30,7	32,7	33,1	66,9
S.B.G.2. 40.12.550	28,1	33,3	40,2	59,8
S.B.G.8. 40.12.550	22,6	27,3	32,2	67,8
S.B.G.8. 70.12.550	27,2	29,1	32,0	68,0
S.B.G.8.100.12.550	21,0	31,5	34,7	65,3
S.B.G.8.100.20.550	23,6	32,4	35,6	64,4

d = Diámetro del poro

l = Longitud del poro

De estas dos relaciones se deduce fácilmente que:

$$S = 4.V/d \quad \text{o, en general,} \quad S = k.V/d$$

donde k es una constante de proporcionalidad en la que van incluidas las escalas de las gráficas, etc.; es decir, que para facilitar el cálculo trabajaremos con números proporcionales puesto que al final obtendremos la superficie en forma de porcentaje respecto a la superficie total y se elimina la constante de proporcionalidad.

La relación anterior extendida a todos los diámetros de poros tomaría la forma:

$$\sum \Delta S_i = K. \sum \frac{\Delta V_i}{d_i}$$

de la que se deduce que cuanto más pequeños sean los intervalos de diámetro de poro para los que se hacen los cálculos parciales más exactos será el cálculo total. Nosotros hemos tomado intervalos de diámetro de 10 en 20 Å hasta 400 Å, de 20 en 20 Å hasta 700 Å y de 1000 en 1000 hasta 50.000 Å; este valor se ha tomado como diámetro máximo pues es del orden del diámetro medio de las partículas micelares en la bentonita, 50 μ , del mismo modo que se ha tomado como diámetro mínimo de poro el de 20 Å (52).

Para el cálculo mecánico se ha agrandado cuatro veces la escala de las gráficas 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21,

22, 23, y 24 se han tomado en mm. los ΔV correspondientes a un incremento de diámetro de 25 a 35, 35 a 45, 45 a 55 Å, etc., y se ha dividido por los diámetros medios 30, 40, 50 Å, etc. - para obtener los sumandos $\Delta V_1/d_1$, $\Delta V_2/d_2$, $\Delta V_3/d_3$, etc... Por encima de los 700 Å se supone que la relación incremento de volumen-diámetro de poro es rectilínea y se ha hecho un cálculo global por medio de la relación:

$$\sum_{700}^{50.000} \frac{\Delta V_i}{d_i} = \frac{\Delta V_{700}^{1700}}{1.000} + \frac{\Delta V_{1700}^{2700}}{2.000} + \frac{\Delta V_{2700}^{3700}}{3.000} + \dots \quad (a)$$

Por ser la relación incremento de volumen-diámetro de poro - rectilínea en esta zona:

$$\Delta V_{700}^{1700} = \Delta V_{1700}^{2700} = \Delta V_{2700}^{3700} = \dots = \frac{\Delta V_{700}^{50000}}{50}$$

y teniendo en cuenta esto, la relación (a) se transforma fácilmente en:

$$\sum_{700}^{50.000} \frac{\Delta V_i}{d_i} = \frac{\Delta V_{700}^{50000}}{50.000} \left(1 + \frac{1}{2} + \frac{1}{3} + \dots + \frac{1}{50} \right) = \frac{4,50 \cdot \Delta V_{700}^{50000}}{50.000}$$

Una vez calculados los sumandos parciales, se hace la su

TABLA XXXIII

Diámetro A	B. G. 2. 40. 5. 550			B. G. 8. 40. 5. 550		
	k. ΔV	k. ΔS	%ΔS	k. ΔV	k. ΔS	%ΔS
30	1.570	52.333	27,65	770	25.667	20,42
40	900	22.500	11,89	560	14.000	11,14
50	850	17.000	8,98	540	10.800	8,85
60	720	12.000	6,34	520	8.667	6,92
70	640	9.143	4,83	510	7.286	5,80
80	580	7.250	3,83	470	5.875	4,67
90	570	6.333	3,35	440	4.889	3,89
100	560	5.600	2,96	420	4.200	3,34
110	540	4.909	2,59	390	3.545	2,82
120	520	4.333	2,29	370	3.083	2,45
130	510	3.923	2,07	350	2.692	2,14
140	470	3.357	1,77	340	2.429	1,93
150	440	2.933	1,55	330	2.200	1,75
160	410	2.562	1,35	324	2.025	1,61
170	390	2.294	1,21	317	1.865	1,48
180	380	2.111	1,12	310	1.722	1,37
190	360	1.895	1,00	300	1.579	1,26
200	350	1.750	0,92	290	1.450	1,15
210	346	1.648	0,87	280	1.333	1,06
220	342	1.554	0,82	276	1.255	1,00
230	338	1.470	0,78	272	1.183	0,94
240	330	1.375	0,73	266	1.108	0,88
250	320	1.280	0,68	262	1.048	0,83
260	310	1.192	0,63	255	981	0,78
270	300	1.111	0,59	246	911	0,72
280	290	1.035	0,55	242	864	0,63
290	286	986	0,52	230	793	0,63
300	282	940	0,50	220	733	0,58
310	276	890	0,47	210	677	0,54
320	272	850	0,45	200	625	0,50
330	266	806	0,43	190	576	0,46
340	262	770	0,41	180	529	0,42
350	256	731	0,39	170	486	0,39
360	250	694	0,37	160	444	0,35
370	240	648	0,34	156	422	0,34
380	220	579	0,31	152	400	0,32
390	210	538	0,28	146	374	0,30
400	190	475	0,25	142	355	0,28
415	340	819	0,43	270	650	0,52
435	330	759	0,40	250	575	0,46
455	320	703	0,37	230	505	0,40
475	310	653	0,35	210	442	0,35
495	300	606	0,32	190	384	0,31
515	270	524	0,28	170	330	0,26
535	200	374	0,20	150	280	0,22
555	140	252	0,13	140	252	0,20
575	120	209	0,11	120	209	0,17
595	110	185	0,10	100	168	0,13
a 700	300	466	0,24	280	434	0,36
a 50.000		1.890	1,00		2.368	1,88
Suma total		189.238				125.670

ma total y se calcula el porcentaje de cada uno de los sumandos respecto a la suma total; este porcentaje es precisamente el de la superficie correspondiente a un determinado diámetro de poro respecto a la superficie total. Como ejemplo, En la Tabla XXXIII hemos detallado el cálculo para dos catalizadores de bentonita de Gador. En la columna k. ΔV se representan los números proporcionales al incremento de volumen correspondiente a un diámetro de poro, deducidos de las gráficas; en la columna k. ΔS se representan los valores k. $\Delta V_i/d_i$, y en la $\% \Delta S$ los porcentajes de incremento de superficie correspondientes a cada diámetro respecto a la superficie total.

Los valores del coeficiente de corrección \underline{h} , para un determinado diámetro de poro, se obtienen sumando los $\% \Delta S$ desde 50.0000 Å hasta dicho diámetro y dividiendo el resultado por 100. Como es lógico, para diámetros de poro de 20 Å:

$$\% S = 100 \% \quad \text{y} \quad h = 1$$

En las Tablas XXXIV, XXXV y XXXVI hemos representado los valores de \underline{h} obtenidos para los 31 catalizadores y para diámetros de poro: 30,50,100,150,200,300,400 y 700 Å.

IV.2.f.- Comparación de la actividades obtenidas por la fórmula con las experimentales:

Con estos datos se ha calculado el valor de los coeficientes \underline{a} y \underline{b} para cada diámetro de poro mediante ajuste por

TABLA XXXIV

Bentonita de Ancla

Catalizador	30 Å	50 Å	100 Å	150 Å	200 Å	300 Å	400 Å	700 Å
2. 40. 5.550	0,68 ₁	0,41 ₃	0,19 ₆	0,12 ₀	0,08 ₁	0,04 ₃	0,02 ₇	0,01 ₁
2. 70. 5.550	0,78 ₄	0,57 ₂	0,32 ₉	0,21 ₅	0,15 ₀	0,07 ₇	0,04 ₀	0,01 ₄
2.100. 5.550	0,69 ₃	0,43 ₂	0,21 ₈	0,14 ₀	0,09 ₉	0,05 ₃	0,03 ₄	0,01 ₀
5.100. 5.550	0,72 ₀	0,47 ₈	0,22 ₉	0,13 ₀	0,07 ₈	0,03 ₂	0,01 ₇	0,00 ₈
8.100. 5.550	0,75 ₄	0,52 ₉	0,25 ₃	0,13 ₉	0,08 ₄	0,03 ₅	0,01 ₈	0,00 ₅
2. 40.12.550	0,67 ₄	0,44 ₂	0,21 ₉	0,13 ₃	0,09 ₁	0,05 ₂	0,03 ₁	0,01 ₁
2. 70.12.550	0,67 ₂	0,43 ₆	0,21 ₆	0,12 ₉	0,08 ₄	0,04 ₃	0,02 ₆	0,01 ₁
2.100.12.550	0,67 ₉	0,42 ₀	0,17 ₇	0,09 ₅	0,05 ₅	0,02 ₂	0,01 ₁	0,00 ₈
8. 40.20.550	0,80 ₉	0,60 ₉	0,36 ₂	0,24 ₁	0,16 ₁	0,07 ₀	0,03 ₆	0,01 ₄
8. 70.20.550	0,72 ₃	0,47 ₂	0,21 ₉	0,11 ₉	0,06 ₅	0,01 ₉	0,01 ₂	0,01 ₀
8.100.20.550	0,85 ₁	0,68 ₄	0,45 ₃	0,32 ₂	0,23 ₃	0,12 ₅	0,07 ₇	0,03 ₄

TABLA XXXV

Bentonita de Gador

Catalizador	30 Å	50 Å	100 Å	150 Å	200 Å	300 Å	400 Å	700 Å
2. 40. 5.550	0,72 ₃	0,51 ₅	0,30 ₂	0,19 ₉	0,14 ₃	0,07 ₆	0,03 ₉	0,01 ₀
8. 40. 5.550	0,79 ₅	0,59 ₈	0,35 ₂	0,24 ₁	0,17 ₂	0,09 ₂	0,05 ₃	0,01 ₉
2. 70. 5.550	0,81 ₇	0,62 ₄	0,37 ₇	0,25 ₉	0,19 ₀	0,10 ₈	0,06 ₃	0,02 ₆
2.100. 5.550	0,78 ₀	0,57 ₃	0,31 ₇	0,20 ₉	0,14 ₈	0,08 ₅	0,05 ₂	0,02 ₇
8. 40.12.550	0,84 ₈	0,67 ₁	0,42 ₇	0,29 ₁	0,19 ₉	0,08 ₉	0,04 ₈	0,02 ₄
8. 70.12.550	0,80 ₁	0,58 ₄	0,32 ₄	0,20 ₄	0,14 ₁	0,07 ₇	0,04 ₇	0,02 ₂
8.100.12.550	0,82 ₇	0,63 ₃	0,38 ₁	0,25 ₃	0,17 ₂	0,08 ₄	0,04 ₇	0,03 ₄
8. 40.20.550	0,82 ₁	0,62 ₉	0,37 ₁	0,24 ₀	0,16 ₇	0,08 ₉	0,05 ₀	0,02 ₅
8. 70.20.550	0,79 ₉	0,58 ₂	0,32 ₀	0,20 ₆	0,14 ₄	0,07 ₉	0,04 ₇	0,03 ₇
8.100.20.550	0,82 ₆	0,60 ₇	0,35 ₅	0,23 ₈	0,17 ₃	0,10 ₅	0,06 ₉	0,03 ₇

TABLA XXXVI

Sub-bentonita de Gador

Catalizador	30 A	50 A	100 A	150 A	200 A	300 A	400 A	700 A
2. 40. 5.550	0,80 ₆	0,60 ₉	0,36 ₆	0,23 ₇	0,15 ₄	0,06 ₇	0,03 ₃	0,03 ₃
2. 70. 5.550	0,64 ₄	0,35 ₇	0,13 ₃	0,07 ₈	0,05 ₇	0,03 ₈	0,02 ₈	0,01 ₅
2.100. 5.550	0,58 ₄	0,29 ₄	0,10 ₂	0,05 ₆	0,03 ₈	0,02 ₃	0,01 ₈	0,01 ₂
5.100. 5.550	0,61 ₈	0,30 ₄	0,09 ₇	0,03 ₈	0,02 ₃	0,01 ₅	0,01 ₁	0,00 ₈
8.100. 5.550	0,53 ₇	0,26 ₂	0,08 ₁	0,03 ₂	0,01 ₆	0,01 ₂	0,01 ₀	0,00 ₉
2. 40.12.550	0,69 ₉	0,36 ₈	0,13 ₁	0,07 ₃	0,05 ₃	0,03 ₅	0,02 ₅	0,00 ₉
8. 40.12.550	0,65 ₈	0,33 ₈	0,13 ₇	0,07 ₇	0,05 ₄	0,03 ₄	0,02 ₅	0,01 ₃
8. 70.12.550	0,59 ₆	0,27 ₆	0,08 ₀	0,03 ₅	0,02 ₅	0,01 ₉	0,01 ₆	0,01 ₀
8.100.12.550	0,73 ₉	0,47 ₅	0,22 ₄	0,12 ₀	0,06 ₇	0,02 ₇	0,02 ₂	0,01 ₄
8.100.12.550	0,67 ₃	0,42 ₀	0,19 ₄	0,10 ₉	0,06 ₈	0,03 ₁	0,01 ₈	0,01 ₂

mínimos cuadrados. Con los valores obtenidos para los coefi -
cientes se ha vuelto a calcular el valor R-9. Se ha tomado co-
mo medida de la discrepancia el error cuadrático medio, σ , -
que viene dado en las Tablas XXXVII, XXXVIII y XXXIX. En ellas
se ve que los valores de σ convergen para dar un mínimo para
un diámetro de poro: 20 Å para bentonita de Ancla, 50 Å para -
la de Gador y 20 Å para la sub-bentonita de Gador. Se han toma
do como aceptables los valores de a y b correspondientes a es-
tos diámetros de poro en cada bentonita y en las Tablas XL, -
XLI y XLII se han representado para cada uno de los catalizado

TABLA XXXVII
Bentonita de Ancla

Diámetro Å	Coeficientes		σ
	a	b	
20	0,072 ₀	0,0019 ₂	3,9 ₂
30	0,060 ₆	0,0027 ₈	4,6 ₂
50	0,092 ₂	0,0042 ₂	6,0 ₄
100	0,041 ₅	0,0091 ₀	8,5 ₀
150	-0,58 ₀	0,017 ₁	10,8
200	-2,2 ₅	0,030 ₄	13,5
300	-11,2	0,085 ₄	19,8
400	-8,4 ₅	0,10 ₄	15,3
700	-51,0	0,34 ₈	20,0

TABLA XXXVIII
Bentonita de Gador

Diámetro Å	Coeficientes		σ
	a	b	
20	0,72 ₆	0,00050 ₅	1,2 ₈
30	0,90 ₂	0,00063 ₂	1,2 ₂
50	1,1 ₇	0,00088 ₃	1,0 ₆
100	1,8 ₂	0,0017 ₂	1,4 ₅
150	2,7 ₇	0,0023 ₀	1,5 ₄
200	4,0 ₂	0,0036 ₂	2,1 ₂
300	7,7 ₀	0,0066 ₀	1,8 ₆
400	14,1	0,010 ₈	2,1 ₂
700	42,3	0,013 ₇	2,4 ₈

TABLA XXXIX
S-bentonita de Gador

Diámetro Å	Coeficientes		σ
	a	b	
20	1,0 ₂	0,00025 ₀	5,0 ₀
30	1,4 ₀	0,00060 ₀	7,3 ₆
50	1,8 ₂	0,0010 ₂	11,3
100	5,9 ₁	0,0052 ₂	24,3
150	8,5 ₄	0,013 ₇	28,0
200	12,2	0,019 ₂	27,2
300	15,8	0,034 ₁	16,0
400	25,8	0,040 ₁	9,8
700	32,3	0,061 ₁	21,7

TABLA XL

Catalizador	R-9 calculado	R-9 experimental	Error %
B.A.2. 40. 5.550	13,8	20,2	31,8
B.A.2. 70. 5.550	16,3	18,0	9,4
B.A.2.100. 5.550	27,0	30,8	12,3
B.A.5.100. 5.550	31,9	34,6	7,8
B.A.8.100. 5.550	34,5	32,2	7,2
B.A.2. 40.12.550	16,7	9,8	69,0
B.A.2. 70.12.550	16,8	14,8	13,5
B.A.2.100.12.550	32,1	31,6	1,6
B.A.8. 40.20.550	16,4	12,0	36,6
B.A.8. 70.20.550	25,6	29,2	12,4
B.A.8.100.20.550	13,6	9,8	38,8

TABLA XLI

Catalizador	R-9 calculado	R-9 experimental	Error %
B.G.2. 40. 5.550	10,9	11,8	8,2
B.G.8. 40. 5.550	16,4	15,4	6,6
B.G.2. 70. 5.550	14,9	14,4	3,5
B.G.2.100. 5.550	14,2	16,2	12,5
B.G.8. 40.12.550	18,3	17,0	4,1
B.G.8. 70.12.550	15,2	15,2	0,0
B.G.8.100.12.550	5,7	4,4	30,0
B.G.8. 40.20.550	17,8	19,2	7,3
B.G.8. 70.20.550	13,5	14,0	3,5
B.G.8.100.20.550	4,7	3,8	24,0

TABLA XLII

Catalizador	R-9 calculado	R-9 experimental	Error %
S.B.G.2. 40. 5.550	34,9	24,8	40,5
S.B.G.2. 70. 5.550	33,3	36,2	8,1
S.B.G.2.100. 5.550	31,8	36,2	12,2
S.B.G.5.100. 5.550	17,8	21,8	18,4
S.B.G.8.100. 5.550	11,8	5,6	111
S.B.G.2. 40.12.550	35,1	33,0	6,4
S.B.G.8. 40.12.550	34,1	36,4	6,3
S.B.G.8. 70.12.550	31,1	36,2	14,1
S.B.G.8.100.12.550	5,8	2,2	164
S.B.G.8.100.20.550	5,4	1,2	350

res las diferencias en % entre los valores de R-9 calculado y experimental.

IV.2.g.- Discusión de la fórmula:

De la observación de los resultados obtenidos se deduce que la fórmula representa bastante fielmente los resultados en el caso de los catalizadores de bentonita de Gador, pero no así en los de bentonita de Ancla y sub-bentonita de Gador. Esto nos demuestra que en la fórmula no están incluídas todas las variables que intervienen en el cracking catalítico, o que no se han considerado los valores reales de dichas variables.

Vamos a tratar de explicar de un modo cualitativo la diferencia entre los valores experimentales y los calculados. Seguimos este camino de explicar las diferencias a posteriori pues las consideraciones que vamos a hacer no son fáciles de reflejar en la fórmula inicial, ya que las magnitudes a que hacen referencia no pueden ser debidamente medidas o dependen de las propiedades físico-químicas del catalizador, de una forma difícil de expresar matemáticamente. Para sistematizar la discusión lo haremos refiriéndonos a cada una de las bentonitas originales, comensando por la bentonita de Gador, que por ser la que mejor cumple la ecuación, presentará menos dificultades.

Bentonita de Gador: Observando la Tabla XLI se ve que los catalizadores B.G.8.100.12.550 y B.G.8.100.20.550 presentan una divergencia (24 y 30%) muy superior a la del resto de los

catalizadores, que dan una divergencia media del 6,7%. Esto se puede explicar por varias causas:

a) Errores en la medida de la actividad: Como dijimos al explicar la fórmula, la actividad que en ella interviene es la actividad real, o sea, la diferencia entre la actividad CAT"A" con el catalizador y la actividad con el aparato en vacío. Las medidas de actividad CAT"A", tanto con el catalizador como en vacío, vienen afectadas de un error de un 2% aproximadamente; por lo tanto, cuando la diferencia entre ambas, es decir, la actividad real, es muy pequeña, como sucede en este caso, puede tener un error bastante grande. Para el caso de B.G.8.100.20.550 sería:

Error absoluto actividad en vacío: $9 \times 0,02 = 0,18$ unid.

Error absoluto actividad CAT"A": $12,8 \times 0,02 = 0,26$ uni.

Error absoluto actividad real: $0,18 + 0,26 = 0,44$ unid.

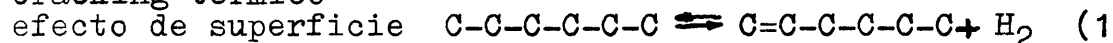
Error relativo actividad real: $0,44 \cdot 100 / 3,8 = 12 \%$

b) Error en la medida de las propiedades físico-químicas del catalizador: Estos dos catalizadores presentan una superficie específica y una distribución de tamaño de poros que está de acuerdo con su composición química. Su gran proporción de sílice libre motiva una superficie específica elevada, y una pequeña proporción de poros de poco diámetro; además, dados los valores altos de estas variables estarán afectadas solamente por el error propio del método de medida, $\approx 2\%$. Por el contrario su acidez específica es muy baja, 0,025 y 0,019 meq/g, de acuerdo también con su composición química (la -

sílice no presenta acidez con los métodos de medida empleados); el error en la valoración es de $0,02 \text{ cm}^3$ de bencilamina $0,025 \text{ M}$ y para 200 mg. de muestra se gastan $0,15 \text{ cm}^3$, de modo que el error de que viene afectada la acidez para valores tan bajos es de $0,02.100/0,15 = 13\%$ para B.G.8.100.20.550. En el caso del B.G.8.100.12.550 el error es algo menor, debido a que presenta una acidez específica más alta.

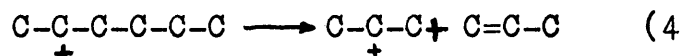
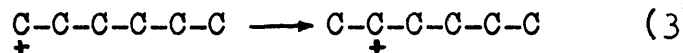
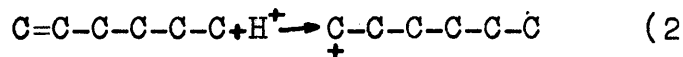
c) No constancia de los coeficientes a y b: Como dijimos al hablar del efecto de las propiedades físico-químicas del catalizador sobre el cracking de hidrocarburos, además del cracking propiamente dicho en los centros activos, la superficie origina un cracking térmico inicial de las parafinas que facilita la formación de iones carbonio y acelera el cracking catalítico. El proceso total, suponiendo para simplicidad que los reactantes son sólo parafinas y olefinas, lo podemos representar por las siguientes ecuaciones:

Cracking térmico



Cracking catalítico

efecto de la acidez



La reacción (1) es reversible, acelerada por la presencia de la superficie del catalizador y su velocidad de reacción sería:

$$V_1 = K_1 (\text{parafina}) (S) - K_1' (\text{olefina}) (\text{hidrógeno}) (S) \quad (a)$$

donde (S) representa el efecto de aceleración debido a la superficie, que actúa en mabos sentidos:

$$(S) = q.h.S$$

donde

S = Superficie real del catalizador

q = Constante de transformación de la superficie -
real en superficie activa.

h = Coeficiente constante que depende de la geome -
tría del espacio vacío del catalizador (difusión)

con lo cual la ecuación (a) queda en:

$$V_1 = q.h. [K_1 (\text{parafina}) - K'_1 (\text{olefina}) (\text{hidrógeno})]. S$$

Las reacciones (2), (3) y (4) son consecutivas irrever-
sibles. Las (3) y (4) son reacciones prácticamente instantá-
neas (reacciones iónicas), mientras que la (2), adición de
un protón a un doble enlace, es más lenta y por tanto su ve-
locidad será la controlante del proceso total. La olefina -
que figura en el primer miembro procede del gas-oil y de los
productos de la reacción (1). La velocidad de la reacción (2)
vendrá dada por:

$$V_2 = K_2. (\text{olefina}) (H^+)$$

donde (H⁺) representa la habilidad del catalizador para formar iones carbonio estables o ceder protones, o dicho de -
otra forma, la concentración de centros activos. (H⁺) ven-

drá dado por:

$$(H^+) = p.h.A \quad (b)$$

donde

A = Acidez del catalizador

p. = Constante de transformación de la acidez, medida por un cierto método, en acidez que actúa en el cracking

h = Coeficiente constante que depende de la geometría del espacio vacío del catalizador (difusión)

con lo que la ecuación (b) se transforma en%

$$V_2 = K_2.p.h. (\text{olefina}). A \quad (c)$$

Ahora estamos en condiciones de ver la forma que toman los coeficientes a y b de la fórmula general de la actividad. La actividad, suponiendo que sólo intervienen las velocidades iniciales V_1 y V_2 , viene dada por:

$$R - q = (V_1 + V_2).t$$

donde t es el tiempo de residencia del vapor de gas-oil en contacto con el catalizador, que en nuestro caso es constante.

Sustituyendo los valores de V_1 y V_2 :

$$R - q = \left(q.h. (K_1(\text{parafina}) - K'_1.(\text{olefina})(H_2)) . S + K_2.p.h. (\text{Ole-fina}).A \right).t$$

$$\frac{R-q}{h} = q.t \left(K_1(\text{parafina}) - K'_1(\text{olefina})(H_2) \right) . S + K_2 p.t. (\text{olef.}) . A$$

de donde

$$a = K_2.p.t (\text{olefina}) \quad (d)$$

$$b = q.t. \left(K_1.(\text{parafina}) - K'_1.(\text{olefina})(H_2) \right) \quad (e)$$

La concentración de olefina que influye en el coeficiente a es la presente en el gas-oil original, más la que se forma en la relación (1), (que es precisamente la que influye en el coeficiente b). Cuando la acidez del catalizador es suficientemente alta la concentración de olefina que aparece en el coeficiente b es constante y muy pequeña, pues a medida que se forma es eliminada por las reacciones (2) , (3) y (4), mucho más rápidas que la (1), ya que por ser baja la relación superficie/acidez es muy probable que el punto de la superficie donde tiene lugar la reacción (1) esté muy próximo a un centro activo. Por el contrario, si la acidez es baja no se puede eliminar la olefina con suficiente rapidez y aumenta la concentración de olefina producida por la reacción (1) y el coeficiente b disminuye. Los coeficientes a y b han sido calculados por el método de los mínimos cuadrados con todos los catalizadores, de los cuales la mayoría presentan una acidez alta, y por tanto el valor encontrado para b ha de ser forzosamente alto para los catalizadores con acidez baja. Lógicamente un valor de b más alto que el que realmente corresponde a estos catalizadores dará resulta

dos de su actividad anormalmente altos.

Las razones expuestas en los apartados a) y b) no explican cuantitativamente las discrepancias que presentan las actividades de estos catalizadores, lo que nos hace suponer - que la razón fundamental de dichas discrepancias es la ex- - puesta en el apartado c), en combinación con las a) y b).

Este efecto que se presenta para los catalizadores B.G. 8.100.12.550 y B.G.8.100.20.550 empieza a apuntarse ya in - cluso para el B.G.8.100.5.550 (error 12,5%).

Las discrepancias del resto de los catalizadores las - justificaremos al discutir los de bentonita de Ancla y sub-bentonita de Gador en que son más pronunciadas.

Bentonita de Ancla y sub-bentonita de Gador: En estas dos series de catalizadores las discrepancias son mucho mayores. En los catalizadores B.A.8.100.20.550, S.B.G.8.100.5.550, S.B.G.8.100.12.550 y S.B.G. 8.100.20,550 las diferencias pueden explicarse como en el caso expuesto para la bentonita de Gador. En el primero el error es del mismo orden, mientras que en los de sub-bentonita de Gador son mayores - debido a que la relación superficie/acidez es mucho más alta (véase Tablas XXVII y XXVIII).

d) Efecto de los iones metálicos no sustituídos en la valoración de la acidez: Los catalizadores obtenidos por tratamientos suaves no tienen sustituídos la totalidad de sus iones alcalinos y alcalinotérreos. La presencia de estos ca-

tiones mantiene al aluminio en el número de coordinación cuatro y por lo tanto los centros ocupados por ellos son inactivos para el cracking. No obstante, en la valoración con una base orgánica relativamente fuerte, p.e. bencilamina, parte de estos centros (sobre todo los ocupados por alcalinotérreos) funcionan como centros ácidos no ocupados (141); es decir, se valora una acidez superior a la que verdaderamente actúa en el cracking. Este efecto se explica, según la teoría de Bitepazh (57), por un efecto de bloqueo de los centros activos producido por los iones alcalinos, debido a su gran diámetro. Nosotros valoramos centros ácidos que a la temperatura del cracking están envenenados por la presencia de iones metálicos y por lo tanto la actividad calculada para catalizadores cuyos iones metálicos no están cambiados por H^+ ha de ser superior a la experimental. Esto es lo que ocurre en los catalizadores: B.A.2.40.5.550, B.A.2.40.12.550, B.A.8.40.20.550 y más lentamente en S.B.G.2.40.5.550, S.B.G.2.40.12.550 y B.G.2.40.5.550 en que los cationes son más fácilmente cambiables.

Las divergencias que se aprecian en el resto de los catalizadores se pueden deber a tres causas:

e) No proporcionalidad entre la acidez media y la que actúa en el cracking: En la ecuación (b)(pág. 175) hemos supuesto que el coeficiente de transformación de la acidez medida por un cierto método en acidez activa, p , era

constante. También, en las consideraciones que hicimos al deducir la fórmula que relacionaba la actividad con las propiedades físico-químicas (pág. 143) hicimos la suposición de que la acidez valorada en un catalizador, a la temperatura ambiente, después de un tratamiento a 550°C durante 4 horas debía ser proporcional a la acidez a esa temperatura, siempre que en este intervalo no tengan lugar cambios reversibles en la estructura.

Vamos a ver ahora lo que sucede cuando el material original es una mezcla de arcillas de distinta estructura. Lógicamente la ecuación (b) se transformará en:

$$(H^+) = p_1 A_1 + p_2 A_2 + p_3 A_3 + \dots + p_n A_n$$

en que

$p_1, p_2, p_3 \dots$ = Coeficiente de transformación correspondientes a cada estructura,

$A_1, A_2, A_3 \dots$ = Acideces de cada estructura medidas a la temperatura ordinaria,

dado que las distintas estructuras deben originar distinta "fuerza ácida", valorada por el método de Benesi (76). En nuestro caso no ha sido posible por el color de los catalizadores, aunque para demostrar este punto sería preciso relacionar el valor de estas acideces de "distintas fuerzas" con estudios estructurales en cada uno de los catalizadores.

Es decir, que según estas suposiciones la ecuación

general debe cumplirse sólo aproximadamente en el caso por nosotros considerado, debido a que se ha medido únicamente el número total de centros ácidos.

Estas consideraciones están bastante de acuerdo con los resultados experimentales. La bentonita y la sub-bentonita de Gador han sido estudiadas por Aleixandre (142) con el nombre de arcillas esmécticas verde y blanca, respectivamente; del análisis térmico diferencial y de otros ensayos se deduce que la primera es, en gran proporción, una montmorillonita, aunque de carácter especial pues el efecto endotérmico principal aparece en ella a temperatura más baja de lo normal, lo cual quizá explique la acidez y actividad tan bajas de los catalizadores obtenidos con esta bentonita; la segunda tiene una pequeña proporción de montmorillonita y el resto es una mezcla de otras arcillas. De la bentonita de Ancla se nos ha hecho en el Instituto de Edafología un análisis térmico diferencial (fig. 25) del cual se puede deducir que es una montmorillonita cálcica (efecto endotérmico a 230°C), con mezcla de otra u otras arcillas como lo demuestra el efecto endotérmico a unos 600°C , que puede ser debido a una aceptable proporción de illita o menor cantidad de caolinita. La única de las tres que está constituida en gran parte por una sólo estructura es la bentonita de Gador, precisamente la que presenta la menor discrepancia entre las actividades calculadas y experimentales de sus catalizadores.

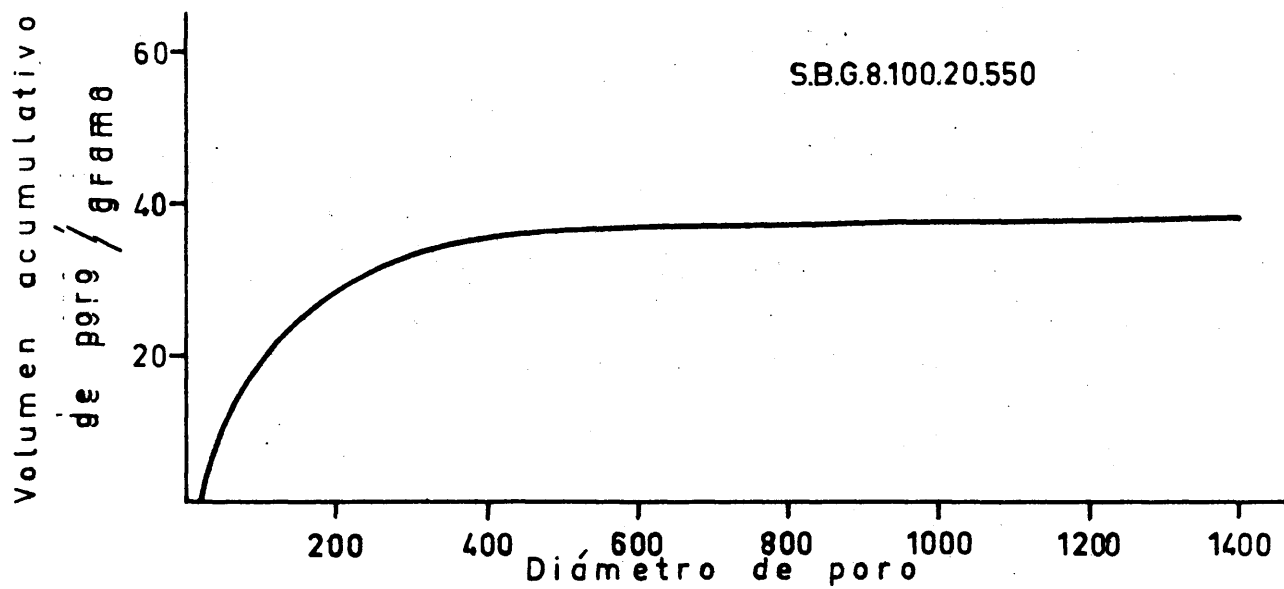


Fig. 24

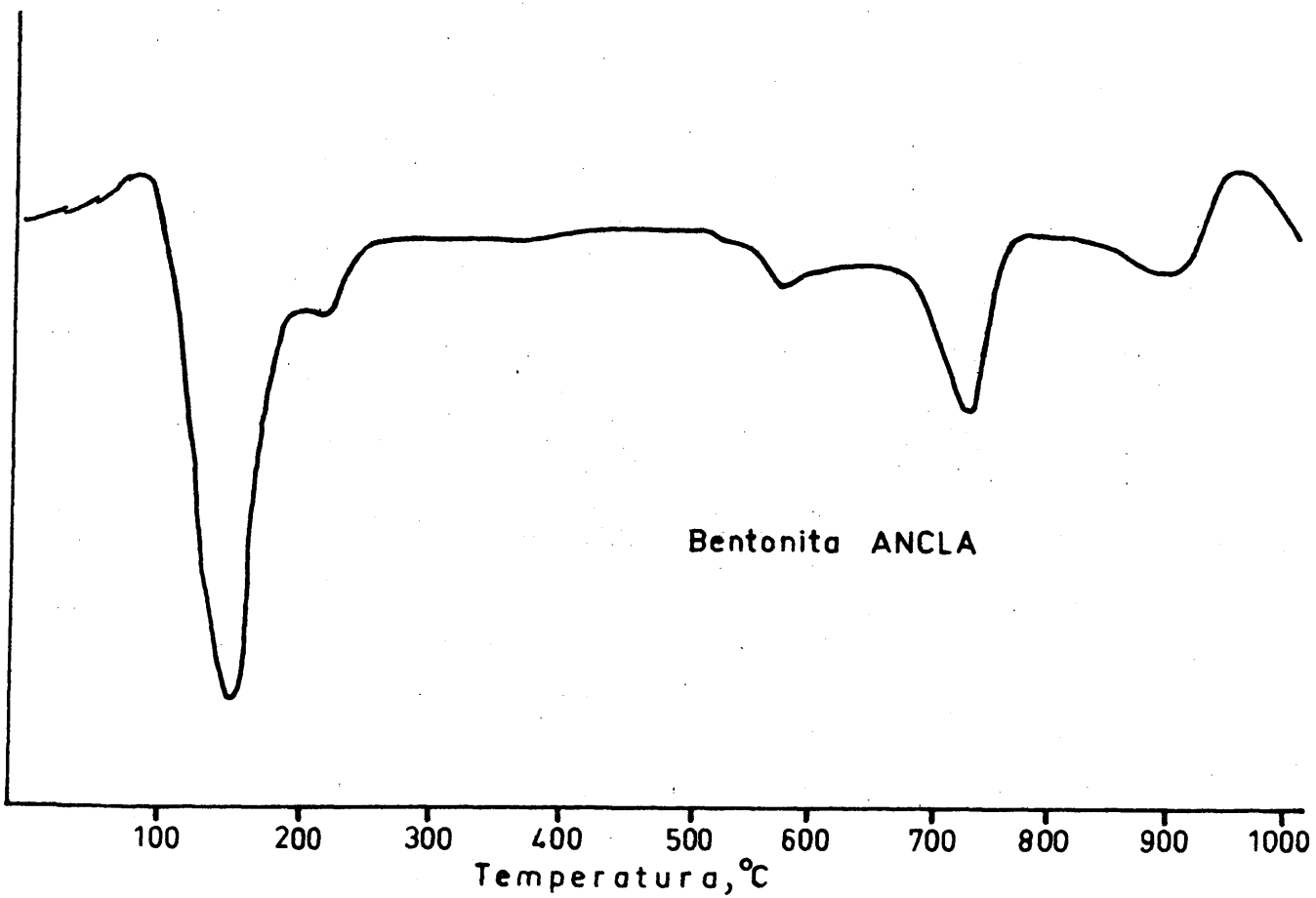


Fig. 25

f) Variación de la concentración del reactante: Como hemos visto en las ecuaciones (d) y (e) (pag. 176) en el valor de los coeficientes a y b influyen las concentraciones de los reactantes, parafina y olefina respectivamente, que nosotros los hemos supuesto constantes e iguales a las respectivas concentraciones en el gas-oil original. No obstante esto sólo es verdad en un reactor diferencial, pero - - en el caso de un reactor integral, como el nuestro, la concentración de reactantes va disminuyendo a lo largo del lecho de catalizador, de tal modo, que al final del reactor rigen para los centros activos unos coeficientes a y b de valor más bajo. Estos valores han de disminuir tanto más - cuanto más activo sea el catalizador (menor cantidad de - reactante al final del lecho). Esto también parece estar de acuerdo con el hecho de que las discrepancias son menores en los catalizadores de bentonita de Gador, precisamente - los menos activos.

g) Envenenamiento de los centros activos: A medida que avanza el proceso de cracking el catalizador se va envenando de modo que puede llegar un momento, en el caso de catalizadores fácilmente envenenables, en que gran parte de los centros activos medidos por valoración de la acidez del catalizador recién preparado, no actúan catalíticamente por estar bloqueados. Sobre este punto no hacemos una discusión más detallada pues actualmente se puede decir que se conoce muy poco sobre el proceso de envenenamiento de los catalizau

dores de cracking.

De los cálculos realizados no se puede deducir que los diámetros mínimos de poro que actúan son exactamente 20,50 y 20 Å, dada la poca precisión de los resultados obtenidos. No obstante deben ser valorados muy próximos a ellos, lo cual está de acuerdo con Wheeler (143) que ha encontrado que para catalizadores sílice-alúmina en cracking de parafinas la eficiencia de los poros de 30 Å es del 80%.

IV.3.- Consideraciones finales:

De las discusiones anteriores se puede deducir que la ecuación usada por nosotros es demasiado sencilla para englobar los procesos que ocurren al reactante y al catalizador puesto que:

a) Sólo se cumple para relaciones superficie/acidez - que están dentro de ciertos límites. Una ecuación válida para todas las relaciones superficie/acidez llevaría consigo una mayor complicación en la forma del coeficiente b - pues sería necesario introducir en él valores de la concentración de reactantes y productos de la reacción de superficie (apartado C₁, pag. 173). En nuestro caso es imposible hacerlo dada la complejidad del gas-oil.

b) La acidez de los catalizadores se ha de medir por un método que además de valorar el número de centros ácidos mida su fuerza, por ejemplo el método de Benesi (75), valorando la acidez a distintos pH.0 si se encontrase un método

viable , medir la acidez a la temperatura de cracking. Sería interesante disponer de un método para medir la acidez real a la temperatura de cracking de catalizadores sílice-alúmina cuyas valencias residuales estén satisfechas en parte por metales.

c) En el caso de reactores integrales la ecuación usada se cumple mal pues está deducida a partir de velocidades de reacción medias.

d) Esta ecuación no tienen en cuenta tampoco el envenenamiento del catalizador.

Es obvio por lo tanto que la comprobación de si el proceso del cracking sigue el mecanismo propuesto al deducir la ecuación, o uno parecido, se ha de hacer a partir de datos experimentales deducidos de un proceso más sencillo. Podría tener las siguientes simplificaciones:

a) En el proceso se usarían catalizadores sintéticos - muy puros, de estructura lo más homogénea posible, con relaciones superficie/acidez variables.

b) El reactante sería una parafina pura.

c) Empleando un reactor diferencial

d) Sería muy conveniente hacer experiencias lo suficientemente rápidas para que no fuese preciso tener en cuenta el envenenamiento del catalizador.

CONCLUSIONES

V.- CONCLUSIONES

1.- Los resultados del ensayo normalizado CAT"A", para catalizadores de cracking, efectuado con gas-oil REPESA preparado adecuadamente, son en todo comparables a los efectuados con Light East Texas Gas-oil.

2.- De los tres tipos de bentonita estudiados, bentonita de ANCLA, S.A., bentonita y sub-bentonita de MINAS DE GADOR S.A., la sub-bentonita de MINAS DE GADOR S.A. suministra los catalizadores más activos.

3.- Para los tres tipos de bentonita, al aumentar la intensidad del tratamiento ácido aumenta la actividad de los catalizadores obtenidos hasta llegar a un límite, a partir del cual, para tratamientos más intensos, aparece un efecto de desactivación.

4.- La intensidad del tratamiento necesario para que aparezca esta desactivación, es tanto mayor cuanto mayor sea la actividad máxima obtenida a partir de uno de los tipos de bentonita original.

5.- Los mejores catalizadores obtenidos, a partir de la sub-bentonita de Gador, que hemos denominado S.B.G.8.70.5.550 y S.B.G.2.70.12.550, transforman el 46,8 y 48,4 % en volumen del gas-oil introducido en gasolina, según los resultados del ensayo CAT"A".

6.- La aparición de un máximo en la actividad, para tratamientos moderadamente fuertes, apunta la posibilidad de que para la sub-bentonita de Gador existan tratamientos, intermedios a los empleados, que permitan obtener catalizadores aún más activos. Esta posibilidad puede extenderse a la bentonita de Ancla cuyo catalizador B.A.5.100.5.550 presenta una actividad de 43,6 % de gasolina.

7.- Los restantes datos suministrados por el ensayo CAT"A", % de gas producido, densidad del gas y % de carbón depositado, son análogos a los reseñados en la bibliografía para catalizadores naturales industriales.

8.- Los resultados relativos a los catalizadores obtenidos a partir de la bentonita de Gador (actividad máxima para el B.G.8.40.20.550, 28,4 % de gasolina), descartan la posibilidad de obtener buenos catalizadores a partir de esta bentonita.

9.- El estudio de las propiedades físicas de 31 catalizadores, debidamente seleccionados entre los más característicos de los obtenidos a partir de las bentonitas naturales, permite comprobar relaciones cualitativas entre la superficie específica, distribución de tamaño de poro y acidez de los catalizadores y su actividad.

10.- A partir de las ideas actuales sobre el posible mecanismo del cracking, tanto catalítico como térmico, y

empleando la distribución de tamaño de poro, superficie específica y acidez, se ha obtenido una relación que reproduce aproximadamente la actividad de los catalizadores estudiados. En la Discusión de Resultados (Apartado IV.2. g.) se justifican semicuantitativamente las divergencias obtenidas.

Eni ~~que~~ Rentén Aguirre

Leídas las anteriores Tesis en el día de la fecha y ante el tribunal que suscribe, se acordó otorgarle la calificación de Sobresaliente

Madrid 5 de Mayo de 1959.

Eni Rentén Aguirre

Eni Rentén Aguirre

Eni Rentén Aguirre

J. Tenasallatell.

BIBLIOGRAFIA

VI.- BIBLIOGRAFIA

- (1) HAENSEL, V., "Advances in Catalysis and Related Subjets", III, 179, Academic Press Inc., Nueva York, 1951.
- (2) OBLAD, A.G., MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", II, 165, Reinhold Publish. Corp., Nueva York, 1955
- (3) HANSFORD, R.C., "Advances in Catalysis and Related Subjets", IV, 1, Academic Press Inc., Nueva York, 1952.
- (4) RIES, H.E., "Advances in Catalysis and Related Subjets", IV, 87, Academic Press Inc., Nueva York, 1952
- (5) SHANKLAND, R.V., "Advances in Catalysis and Related Subjets" VI, 272, Academic Press Inc., Nueva York, 1954
- (6) GREENSFELDER, B.S., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons", II, 137, Reinhold Publish. CO., Nueva York, 1955
- (7) GURWITSCH, L., Kolloid. Z., 11, 17 (1912)
- (8) HERBTS, H., Erdöl und Teer, 2, 265, 411 (1926)
- (9) KOBAYASHI, K., YAMAMOTA, K., J. Am. Chem. Ind. (Japan), 50, 54 (1927)
- (10) THIELE, F.C., COREDS, C., Patente alemana, 373060 (1923)
ERLENBACH, Kohlenforshug Ges., Patente inglesa, 204458 (1923)
ERLENBACH, Patente U.S., 1671573 (1928)
LEAMON, W.G., Patente U.S., 1861399 (1932)
- (11) MARISIC, M.M., Patente U.S., 2384942 (1945)
- (12) PORTER, R.W., Chem. & Met. Eng., 53, 94 (1946)
- (13) THOMAS, C.L., Patente U.S., 2270090 (1942)
- (14) RYLAND, L.B., TAMELE, M.V., Patente U.S., 2469314 (1949)

- (15) THOMAS, C.L., Ind. Eng. Chem., 41,2564 (1949)
- (16) EVANS, L.P., Oil Gas J., 44,nº 47,167 (1946)
- (17) GAYER, F.H., Ind. Eng. Chem., 25,1122 (1933)
- (18) WHITMORE, F.C., J. Am. Chem. Soc., 54,3274 (1932); Ind. Eng. Chem., 26,94 (1934)
- (19) FROST, A.V., J. Phys. Chem. (U.S.S.R.), 14,1313 (1940)
- (20) HICKEY, J.H., Patente U.S., 2579576 (1951)
- (21) SPICER, W.E., PIERCE, J.A., Patente U.S., 2445370 (1948)
- (22) HICKEY, J.H., Patente U.S., 2484828 (1949)
- (23) GARY, W.W., SECOR, R.B., Patente U.S., 2449891 (1948)
- (24) PIERCE, J.A., SPICER, W.E., Patente U.S., 2403753 (1946)
- (25) BOND, G.R., Patente U.S., 2551580 (1951)
- (26) MILLS, G.A., HOLMES, J., CORNELIUS E.B., J. Phys. & Colloid Chem., 54,1170 (1950)
- (27) MILLS G.A., Patente U.S., 2477639 (1949)
- (28) PIERCE, J.A., STEELE. C.T., Patente U.S., 2400020 (1946)
- (29) SHABAKER, H.A., Patente U.S., 2477664 (1949)
- (30) CHRISTIANSEN, A., Patente danesa, 68670 (1949)
- (31) SECOR, R.B., Patente U.S., 2470872 (1949)
- (32) EWING, F.J., Patente U.S., 2410436 (1946)
- (33) SHELL OIL DEVELOPMENT CO., Patente inglesa, 585571 (1947)
- (34) SUCHIRO, Y., J. Chem. Soc. Japan, Ind. Chem. Sect., 52,16 (1949)
- (35) OWEN, J.J., Patente U.S., 2438451 (1948)
GARY, W.W., Patente U.S., 2464127 (1949)
- (36) PIERCE, J.A., Patente U.S., 2472489 (1949)
- (37) MILLS, G.A., Patente U.S., 2485626 (1949)

- (38) CONNOLLY, G.G., Patente U.S., 2330685 (1943)
- (39) SHEUMAN, W.W., RESCORLA, A.R., Oil Gas J., 46,28,231 (1947)
- (40) MILLS, I.W., Oil Gas J., 46,28,237 (1947)
- (41) ALEXANDER, J., SHIMP, H.G., Natl. Petroleum News, 36,31
R 537 (1944)
- (42) BIRKHIMER, E.R., MACUGA, S.J., LEUM, L.N. Proc. Am. Petroleum Inst., 27,III,90 (1947)
- (43) SHANKLAND, R.V., SCHMITKONS, G.E., Proc. Am. Petroleum Inst.,
27,III,57 (1947)
- (44) CONN, M.E., CONNOLLY, G.C., Ind. Eng. Chem., 39,1138 (1947)
- (45) MCREYNOLDS, H., Proc. Am. Petroleum. Inst., 27,III,78 (1947)
- (46) WILLARD, H.H., FURMAN, N.H., "Análisis Químico Cuantitativo",
2ª ed.,445,Editorial Marín, Barcelona, 1940
- (47) KOLTHOFF, I.M., SANDELL, E.B., "Tratado de Química Análitica
Cuantitativa"., 884, Editorial Nigar, Barcelona, (1936)
- (48) BERL, E. D'ANS, J., "Métodos de Análisis Químico Industrial",
III,1ª,56, Editorial Labor, Barcelona, 1946
- (49) INNES, W.B., Anal. Chem., 28,332 (1956)
- (50) DRAKE, L.C., Ind. Eng. Chem., 41,780 (1949)
- (51) WASHBURN, E.W., Proc. Natl. Acad. Sci., 7,135 (1921)
- (52) DERIBERE, M., ESME, A., "La Bentonita", Editorial Aguilar,
Madrid, 1952
- (53) WATERMAN, H.I., WOLFS, P.M., J. Appl. Sci. Research, 6A,372,
(1957)
- (54) SCHUMB; W.G., RITTNER, E.S., J. Am. Chem. Soc., 65,1692 (1943)
- (55) RUSSELL, A.S., COCHRAN, C.N., Ind. Eng. Chem., 42,1332 (1950)
- (56) RUSSELL, A.S., COCHRAN, C.N., Ind. Eng. Chem., 42,1336 (1950)

- (57) SMITH, H.A., FUSEK, J.F., J. Am. Chem. Soc., 68,229 (1946)
- (58) BRUNAUER, S., EMMET, P.H., TELLER, E., J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938)
- (59) EMMET, P.H., BRUNAUER, S., J. Am. Chem. Soc., 59,1553 (1937)
- (60) DODGE, B.F., DAVIS, H.N., J. Am. Chem. Soc., 49,610 (1927)
- (61) HERNANDEZ MARIN, J., "Relación entre conductividad eléctrica y actividad catalítica en catalizadores mixtos $\text{ZnO}-\text{Cr}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{CrO}_4$ ". Tesis Doctoral, Universidad de Madrid, Mayo 1956.
- (62) HOLMES, H., EMMET, P.H., J, Phys, & Colloid Chem., 51,1262 (1947)
- (63) RIES, H.E., VAN NORSTRAND, R.A., JOHNSON, M.F.L., BAUERMEISTER, H.O., J.Am.Chem.Soc.,67,1241 (1945)
- (64) OULTON,T.D.,J.Phys.& Colloid Chem.,52,1296 (1948)
- (65) BACHMAN,W.Z.,Z.Anorg.Chem.,79,2020 (1912)
- (66) ROSSINI,F.D.,MAIR,B.J.,STREIF,A.T., "Hydrocarbons from Petroleum",135,Reinhold Publish.Co.,Nueva York,1950.
- (67) BENESI,H.A.,BONNARD,R.V.,LEE,C.F.,Anal.Chem.,27,1963 (1955)
- (68) HALLER, T., Kolloid Z., 53,247 (1930)
- (69) HILDEBRAND, J.H., SCOTT, R.L., "Solubility of Nonelectrolytes", 3^a ed.,109,131348, Reinhold Publish. Co., Nueva York, 1950
- (70) TAMELE, M.W., Faraday Soc. Discus., 8,20 (1950)
- (71) MILLIKEN, T., MILLS, G.A., OBLAD, A.G., Faraday Soc. Discus. 8,279 (1950)
- (72) MILLS, G.A., BOEDECKER, E.R., OBLAD, A.G., J. Am. Chem. Soc., 72,1559 (1950)

- (73) RICHARDSON, R.L., BENSON, S.W., J. Phys. Chem., 61,405 (1957)
- (74) BENESI, H.A., J. Phys. Chem., 61,970 (1957)
- (75) BENESI, H.A., J. Am. Chem. Soc., 78,5490 (1956)
- (76) JOHSON, O., J. Phys. Chem., 59,827 (1955)
- (77) GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., GOOD, G.M., Ind. Eng. Chem.,
41,2573 (1949)
- (78) SCHMERLING, L., Ind. Eng. Chem., 45,1447 (1953)
- (79) STEVENSON, D.P., Trans. Farad. Soc., 49,867 (1953)
- (80) STEVENSON, D.P., WAGNER, C.D., BEECK, O., ORVOS, J.W., J. Am.
Chem. Soc., 74,3269 (1952)
- (81) GLADROW, M., Ind. Eng. Chem., 45,142 (1953)
- (82) BARLETT, P.D., CONDON, F.E., SCHNEIDER, A., J. Am. Chem. Soc.
66,1531 (1944)
- (83) BEECK, O., OTVOS, J.W., STEVENSON, D.P., WAGNER, C.D., J.
Chem. Phys., 16,255 (1948)
- (84) BEECK, O., OTVOS, J.W., STEVENSON, D.P., WAGNER, C.D., J.
Chem. Phys., 17,418 (1949)
- (85) OTVOS, J.W., STEVENSON, D.P., WAGNER, C.D., BEECK, O., J.
Chem. Phys., 16,745 (1948)
- (86) OTVOS, J.W., STEVENSON, D.P., WAGNER, C.D., BEECK, O., J.
Am. Chem. Soc., 73,5741 (1951)
- (87) WAGNER, C.D., BEECK, O., OTVOS, J.W., STEVENSON, D.P., J.
Chem. Phys., 17,419 (1949)
- (88) HINDIN, S.G., MILLS, G.A., OBLAD, A.G., J. Am. Chem. Soc.,
73,278 (1951)
- (89) HANSFORD, R.C., WALDO, P.G., DRAKE, L.C., HONIG, Ind. Eng.
Chem., 44,1108 (1952)

- (90) GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., Ind. Eng. Chem., 37, 514 (1945)
- (91) EGLOFF, G., MORRELL, J.C., THOMAS, C.L., BLOCH, H.S., J. Am. Chem. Soc., 61, 3571 (1939)
- (92) GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., Ind. Eng. Chem., 37, 983 (1945)
- (93) OBLAD, A.G., HINDIN, S.G., MILLS, G.A., Ann. Chem. Soc. Meeting, Los Angeles, California, 1953
- (94) BROWN, H.C., PEARSALL, H.W., EDDY, L.P., WALLACE, W.J., GRAYSON, M., NELSON, K., Ind. Eng. Chem., 45, 1462 (1953)
- (95) TANAKA, T., J. Chem. Soc. Japan - Ind. Chem. Sect., 55, 442 (1952)
- (96) SZWARC, M., Chem. Rev., 47, 171 (1950)
- (97) GOOD, G.M., VOGEL, H.H., GREENSFELDER, B.S., Ind. Eng. Chem. 39, 1032 (1947)
- (98) VOGEL, H.H., GOOD, G.M., GREENSFELDER, B.S., Ind. Eng. Chem., 38, 1033 (1946)
- (99) HUSTRULID, A., KUSCH, P., TATE, J.T., Phys. Rev., 54, 1037 (1938)
- (100) GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., GOOD, G.M., Ind. Eng. Chem., 37, 1168 (1945)
- (101) FRANKLIN, J.L., LUMPKIN, H.E., J. Chem. Phys., 19, 1073 (1951)
- (102) GREENSFELDER, B.S., VOGEL, H.H., Ind. Eng. Chem., 37, 1038 (1945)
- (103) BLOCH, H.S., THOMAS, C.L., J. Am. Chem. Soc., 66, 1589 (1944)
- (104) FRANKLIN, J., NICHOLSON, D., J. Phys. Chem., 61, 814 (1957)
- (105) JOHNSON, M.F.L., Ind. Eng. Chem., 49, 283 (1957)
- (106) KOSSIAKOFF, A., RICE, F.O., J. Am. Chem. Soc., 65, 590 (1943)
- (107) RICE, F.O., J. Am. Chem. Soc., 55, 3035 (1933)

- (108) RICE, F.O., TELLER, E., J. Chem Phys., 7,199 (1939)
- (109) VOGEL, H.H., GOOD, G.M., J. Am. Chem. Soc., 71,593 (1949)
- (110) SACHANEN, A.N., "Conversión of Petroleum", 2^a ed.,93,Reinhold Publish. Corp., Nueva York, 1948
- (111) BROOKS, B.T., Ind. Eng. Chem., 18,521 (1926)
- (112) MEYER, H., HOFMAN, A., Monatsh., 37,68 (1916)
- (113) KINNEY, C.R., "The Chemistry of Petroleum Hydrocarbons",II, 119, Reinhold Publish. Corp., Nueva York, 1955
- (114) HERUDON, L.R., REID, E.E., J. Am. Chem. Soc., 50,3066 (1928)
- (115) PEASE, R.N., NORTON, J.M., J. Am. Chem. Soc., 55,3190 (1933)
- (116) DOBRYANSKY, A.F., KANEP, E.R., KASTMAN, S.V., Chem. Abst., 31,5334 (1937)
- (117) WEBB, G.A., CORSON, B.B., Ind. Eng. Chem., 39,1153 (1947)
- (118) ZELINSKY, N.D., TITZ, J.N., Ber., 62B,2869 (1929)
- (119) DOBRYANSKY, A.F., SAPRYKIN, F.Y., Oil Gas J., 39,48 (1940)
- (120) SHERWOOD, P.W., Petroleum Refiner, 29,8,107 (1950)
- (121) MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A., OBLAD, A.G., Discuss. Faraday Soc., 8,279 (1950)
- (122) PAULING, L., "The Nature of the Chemical Bond", Cornell,Univ. Press, Nueva York, 1948
- (123) BARTH, H.J., J. Chem. Phys., 3,323 (1935)
- (124) THIBON. E.M., Bull. Soc. Chim., 870 (1948)
- (125) MILLIKEN, T.H., CORNELIUS, E.D., J. Am. Chem. Soc., 74,437 (1953)
- (126) THOMAS, C.L., Ind. Eng. Chem., 41,2564 (1949)
- (127) TAMELE. M.W., Trans. Faraday Soc., *270 (1950)
- (128) DANFORTH, J.D., J. Phys. Chem., 59,564 (1955)

- (129) PANCHENKOV, G.M., J. Chim. Phys., 51,740 (1954)
- (130) GRAY, Th., J. Phys. Chem., 61,1341 (1957)
- (131) NORRISH, R.G.W., FOORD, S.G., Proc. Roy. Soc., A 157,503
(1936)
- (132) NORRISH, R.G.W., REAGH, J.O., Proc. Roy. Soc., A 176,479
(1940)
- (133) BEATTY, H.A., EDGAR, G., J. Am. Chem. Soc.,56,112 (1934)
- (134) TAYLOR, C.F., TAYLOR, E.S., LIVENGOD, J.C., RUSSELL, W.A.,
LEAVY, W.A., Soc. Automotive Engrs., 4,232 (1950)
- (135) DAY, R.A., REASE, R.N., J. Am. Chem. Soc., 12,2234 (1940)
- (136) OBLAD, A.G., MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A., "Advances in Catalysis and Related Subjets",III,219,Academic Press Inc., Nueva York, 1951.
- (137) OBLAD, A.G., MILLIKEN, T.H., MILLS, G.A., "Advances in Catalysis and Related Subjets",III,208,Academic Press Inc., Nueva York, 1951.
- (138) RAMSER, J.H., HILL, P.B., Ind, Eng. Chem., 50,117 (1958)
- (139) RASTRENENKO, A.I., NEIMARK, I.E., Zhur. Fiz. Khim.,31,874
(1957)
- (140) OULTON, T.D., J. Phys. Chem., 52,1296 (1948)
- (141) BITEPAZH, Yu.A., J. Gen. Chem. (USSR), 17,199 (1947)
- (142) ALEIXANDRE FERRANDIS, V., Anal. Edf. y Fisiol. veget.,VIII,
I,33 (1949)
- (143) WHEELER, A., "Advances in Catalysis and Related Subjets",III
302, Academic Press Inc., Nueva York, 1951.